



TITLE:

化学反応の「揺らぐ」世界における力学的決定性: 70年来の「非再交差仮説」の解決

AUTHOR(S):

小松崎, 民樹

CITATION:

小松崎, 民樹. 化学反応の「揺らぐ」世界における力学的決定性: 70年来の「非再交差仮説」の解決. 物性研究 2001, 76(1): 1-44

ISSUE DATE:

2001-04-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/96980>

RIGHT:

化学反応の「揺らぐ」世界における力学的決定性^{*})

— 70 年来の「非再交差仮説」の解決 —

神戸大学 理学部 小松崎 民樹¹

(2000 年 12 月 6 日受理)

「なぜ人は山を登るのだろうか？」よく「其所に山があるからさ」と答える人がいるが、ミクロレベルにおいて、なぜ化学反応系は“山 (=活性化障壁)”を越えるのだろうか？試しに山岳部に籍を置く化学科の学生 M さんに質問してみた。「山を登り得るに足るだけの食糧を積んでおかないと駄目なように、活性化障壁以上のエネルギーを系は確保していなければならないのでは？(学生 M)」 「でも、一旦“山”を越えてから、その先の道程が険しいため「来た道」に戻る登山者 (すなわち、再交差挙動) も居るかもしれないから、必要条件だけど、十分とは云えないなあ (著者)」 「では、なぜ化学反応系は“山”を越えるのですか？(学生 M)」 (本文からの抜粋)

目 次

1 はじめに	2
2 反応理論の周辺 —実験と理論—	3
3 何が遷移の動力学を決めているのか	5
3.1 処方箋としての正準変換摂動理論	5
3.1.1 局所ハミルトニアン	6
3.1.2 正準変換摂動理論から得られる座標描像	7
3.1.3 リー正準変換摂動理論 (Lie Canonical Perturbation Theory, LCPT)	9
3.1.4 代数的量子化 (Algebraic Quantization, AQ)	11
3.2 カオスの海に埋もれている遷移の力学的決定性	12
3.2.1 遷移状態領域における作用の不変性を探る	13
3.2.2 新しい相空間上の座標系に焼き直された“再交差”運動	15
3.2.3 遷移状態理論と Kramers-Grote-Hynes 理論を“統一する”	17
3.2.4 相空間上の反応のボトルネック (本当の峠) を“見る”	19
3.3 遷移状態領域の階層的規則性	25

¹ E-mail: tamiki@kobe-u.ac.jp

^{*}) 本稿は、編集部の方から特にお願ひして執筆していただいた記事である。

4	大自由度系—水や蛋白質の折れ畳みのダイナミックス—の理解へ向けて	27
4.1	局所平衡および非再交差が仮定できる根拠	28
4.2	多遷移・多チャンネルな化学反応ダイナミックス	29
4.2.1	“相転移” 温度領域における強弱の異なるカオス領域の存在	30
4.2.2	多次元配位空間の“細胞”間の遷移	30
4.2.3	相空間構造の観点から“解析する”	31
4.3	揺らぎのなかで生起する協同的ダイナミックス	32
4.3.1	有限サイズ変位のリヤプノフ指数 (Finite Size Liapunov Exponent, FSLE)	32
4.3.2	埋め込み論 (Embedology)	33
4.3.3	協同運動を呈する座標を相空間に見い出せるか	34
5	将来への展望 — 「変わること」の根幹を問う—	35
5.1	部分と全体 — 分子の社会学—	35
5.2	化学反応の立場から見た生物進化	36
6	謝辞	37
7	おまけ：学生 Y さんとのある夏の日の会話	38
8	参考文献	40

1 はじめに

化学反応とは、系が環境（熱浴）から何らかの形でエネルギーを獲得して励起し、ある安定状態（反応系）から別の安定状態（生成系）へ変化するプロセス全般を指し、必ずしも化学結合の解離生成を包含する必要はなく、相転移なども広い意味で化学反応といえる。化学反応理論 [1, 2, 3, 4, 5] は「大域的なエネルギー超曲面が与えられているものとした場合に」系が如何に速く、ある安定状態から別の安定状態へ移行するかを問うものであり、1930 年代後半に導入された“遷移状態”概念 [1] は化学反応理論に於いて多大な成果を収めてきた。すなわち、遷移状態とは系が反応する際に反応系から生成系へ至る過程において少なくとも一回通過しなければならない「反応系と生成系とを分割する」相空間における“超曲面（これを反応分割面と呼ぶ）”を意味し²、遷移状態概念の導入は複雑な化学反応の速さを「系が如何に反応系から遷移状態へ到達するのか」という大域的性質（～遷移状態における状態密度分布）と「如何に遷移状態を通過するのか」という反応ボトルネック³ 近傍の局所的性質（～再交差の有無、通過の速度）という 2 つの視点から論じることが可能にした。Eyring ならびに Wigner に始まる遷移状態理論（1935 年 [1], 1938 年 [6]）、ミクロカノニカルな遷移状態理論に当たる Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus (RRKM) 理論（1928 年 [7, 8], 1952

² 慣例的には鞍点でのヘシアン行列 $\frac{\partial^2 V(\mathbf{q})}{\partial q_i \partial q_j}$ ($V(\mathbf{q})$, q_i はポテンシャルエネルギーと座標) の固有値のうち、負の固有値を伴う固有ベクトルを零とする配位空間上の多次元面ないしは単に鞍点近傍の領域を指す場合が多い。

³ 「ボトルネック」も殆んど「遷移状態」と同義に使われている場合が多いが、ここでは反応の「前」と「後」を繋ぐ相空間上の局所領域を指す。

年 [9])、Keck による変分的遷移状態理論 (1967 年 [10]) および Kramers-Grote-Hynes (KGH) 理論 (1940 年 [2], 1980 年 [4]) は、化学反応のダイナミックスの研究において、これまで中心的な役割を果たしてきた。いずれも系は与えられたエネルギーの下、「遷移状態」を探し当てるまでに、許される相空間を“エルゴード的”に経巡る‘局所平衡仮説’を基本的な出発点としている⁴。また、ボトルネック近傍の局所的な動力学に関しては、遷移状態理論は（その改良版も含めて）一旦、遷移状態を通過した系は再びその遷移状態へ戻ることはない（＝非再交差仮定）、KGH 理論は再交差は系が反応座標方向に沿って進行することを阻害する“微視レベルでの摩擦（分子摩擦と仮に呼ぶことにする）”として働く、という描像に基づいている。一般に KGH 理論は摩擦が無視できる場合において遷移状態理論を包含する。1980 年代後半からの化学反応に関連する実験・理論の飛躍的進展により「ある短い時間滞在する、反応の「前」と「後」の中間領域にある、遷移状態において化学反応系はどのような動力学的特性を有しているか？」が次第に解明され⁵、従来の化学反応理論を抜本的に見直す必要性が問われ始めた。この結果、化学反応の統計性と力学的決定性の「中間」が化学反応ダイナミックスを理解する上で非常に重要であることが次第に分かってきた。

化学反応理論において、「系」とは、通常、化学反応を起こす分子群そのものを指すのではなく、「反応に直接携わる自由度とその自由度と強く結合している（“熱”として切り離すことが困難な）自由度から構成される要素」を指す。殆どの化学反応理論では、反応自由度（＝反応座標）はポテンシャルエネルギー超曲面の幾何学的情報のみから導かれ、運動量にはあらわに依存しないものと仮定されており、前述の一般化 Langevin 方程式に基づく Kramers-Grote-Hynes 理論もこうした配位空間情報だけを含んだ反応座標を取り扱っている。しかしながら、こうした近年の実験・理論研究の成果は「なにを反応に直接携わる自由度、反応自由度、として捉えるべきなのか？」という根幹を真剣に問う必要性を唱えている。「化学反応」を問うことは、換言すると、「平衡状態の移り変わり」を問うことを意味する。蛋白質の折れ畳みや生物進化のプロセスがもし純粋な確率過程の集積として形成されてきたのではないならば、その「動的変化の根幹的な数理」を理解しなければならない。本解説は、遷移のダイナミックスに関する実験・理論による新しい知見を基に、これまでの化学反応論を再構成した我々の近年の理論的試み [11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18] を紹介することを通じて、こうした「(状態が) 変わる」ことの意味を再考したい。

2 反応理論の周辺 —実験と理論—

1980 年代後半からの実験研究の進展は目覚ましいものがあつた。例えば、遷移状態の直接観測により、反応速度はエネルギーの増加に対して階段的に増大し、近似的に作用が保存する規則的な遷移が「反応の活性化障壁に対応するエネルギー閾値から“ある”高いエネルギー領域に至るまで」存在することが実験的に立証された [19, 20]。すなわち、遷移は時として単なる確率過程

⁴ 唯一、Kramers 理論の低摩擦極限の表式 [2] がエネルギーを供給する媒質と系の相互作用が非常に小さい場合を取り扱っていて、系内部の作用空間（相互作用のない零次では作用は保存する）上での拡散を反応の律速段階と考えている。

⁵ <http://www.nobel.se/chemistry/laureates/1999/index.html> 1999 年のノーベル化学賞はこの分野の実験技術に関する功績を讃えている。

ではなく近似的な運動不変量を伴う協同的な動力学的過程なのである。また、分子内振動エネルギー再分配 (Intra-molecular Vibrational energy Redistribution, IVR) のダイナミックスの階層性の発見 [21] も、相空間は決して一様でなく、フラクタル的な階層性を有していることを意味している。いずれも、化学反応ダイナミックスは完全に統計的でもなければ決定論的でもなくその中間に位置することを強く示唆している。これら実験に関する、力学系カオスの専門家から見た詳細な紹介がカオスとの関わりに力点を置きながら文献 [22] (和文) になされているので参照されたい。

一方、多体系の分子動力学シミュレーションでも、大峰ら [23] は液体の水は $1/f$ 揺らぎを伴い「極小エネルギー構造付近の領域 (= ベイスン) の運動は非常に強いカオスであるのに対し、エネルギー極小構造間の間を渡り歩く遷移は間欠的に生じ、その遷移は協同的な分子集団運動であることを明らかにした。Berry ら [24, 25, 26, 27, 28] は希ガス原子クラスターの少数多体系に観測される“擬相転移”⁶ のダイナミックスの非一様性をカオス力学系の手法を用いて解明した。Amitrano と Berry [24] は Ar_3 および Ar_7 の擬相転移において、「局所」最大リヤブノフ指数 (最大リヤブノフ指数を幾つかの有限時間毎に評価する) のスペクトルを解析し、“相転移温度” 付近において (最大リヤブノフ指数の) 短時間スペクトルに 2 つのピークを見いだした (長時間スペクトルでは単一ピークのみ)。彼らは短時間領域では、鞍点 (saddle⁷) 領域のダイナミックスとポテンシャルのベイスン領域のダイナミックスが分離し、前者のほうがより小さい最大局所リヤブノフ指数を伴う擬規則的ダイナミックスであること、他方、“相転移温度” 以下⁸ および以上の“温度” 領域では、どの時間領域でも単一ピークだけが観測され、かつ“相転移温度” の鞍点領域のダイナミックスよりも強いカオスを示すことを見いだした。Hinde と Berry [26] は希ガス原子クラスター (原子数 $N=3-7$) の構造転移のダイナミックスを系統的に調べ、ポテンシャルエネルギーの幾何構造のどのような性質が鞍点領域の規則的ダイナミックスを決めているのかを、局所 Kolmogorov エントロピー (局所 K エントロピー)、(マイクロカノニカルな) “温度”、モード間の結合強度、瞬間の K エントロピー (鞍点における虚の振動数の絶対値の総和を取ったものに相当する) を解析し詳細に調べあげた。その結果、彼らは平坦な鞍点ほど、鞍点近傍におけるモード間の結合が部分的もしくは全体的に decouple し、遷移ダイナミックスを規則化する傾向にあること、また、活性化障壁よりも全エネルギーが大きくなるにつれて遷移状態の交差運動の規則性が減少することなど、を見いだした。彼らはトラジェクトリーに沿った瞬間の基準座標に基づく局所作用解析 (Local Action Analysis) も開発し、系が鞍点に近づくとき次第に作用が保存する傾向があることを示した。

Berry らの手法は各瞬間の動力学のトラジェクトリーを局所安定構造に Quench することによっ

⁶ 擬相転移とは $\frac{2N(E_{kin})}{(3N-6)k_B}$ (E_{kin} は軌跡に沿った運動エネルギー E_{kin} の平均値) として定義されるマイクロカノニカルな“温度” T の増大とともに、系が固体類似相から液体類似相へ状態を変え、(一旦、動的な固液共存相を越え) 各相に長時間滞在する「反応」現象を指す。無限自由度の多体系における相転移とは異なり、相転移“温度” 近傍、ある有限の温度範囲で系が固体類似相と液体類似相の間を動的に移り変わる固液共存相が存在し、その温度範囲は系を構成する原子の数が増大するに従って小さくなる。

⁷ 「saddle (もしくは鞍点)」とは、断らない限り、ここでは任意の q_i に対する勾配 $\frac{\partial V(q)}{\partial q_i}$ が零で、ヘシアン行列 $\frac{\partial^2 V(q)}{\partial q_i \partial q_j}$ の固有値のうち負の成分がひとつある配位空間上の点もしくはその点の近傍を意味する。

⁸ 勿論、調和振動子近似が成り立つような温度に比べたら遥かに高温である温度領域。

てどの瞬間に系がポテンシャルエネルギー曲面上の異なるベイスンを乗り移っているかが帰属できる場合に有効であるが、原子数 $N = 3, 4$ に比べて $N = 6$ 以上では、明確な動力学描像を描くことができなかった。原子の数が増大するに従って、一般に、より複雑に絡み合った非線型結合がモード空間全域を通して存在するようになるため、ほとんどすべての自由度に渡って作用が保存する擬規則的ダイナミックスから局所的に作用が保存する自由度空間が縮小する高次元カオスへ移行しやすくなる。このため、反応過程における作用保存性を解析する上でどのような「座標」を選択するかが大きな問題となる。Berry 自身、最近の文献 [13] のなかで

“... it seemed very difficult to examine larger complex systems to extract from the full space of the vibrational degrees of freedom a coordinate, if such exists, that would exhibit whatever regularized or less-chaotic dynamics that might occur in transition states. In other terms, this meant that it seemed very difficult to determine the extent to which the reaction coordinate becomes decoupled from other modes of internal motion as the system passes through its reaction bottleneck.”

と述懐している。

3 何が遷移の動力学を決めているのか

近年、我々はカオス力学系のリー正準変換摂動理論を化学反応理論に展開し、「系に依らず普遍的に」遷移状態領域には規則的遷移から確率論的遷移に移行する階層的規則構造が存在することを示し、カオス領域に埋もれた規則的な遷移を与える相空間上の「反応座標」に基礎を置く化学反応動力学理論を導出した [13, 15]。また、この理論を通じて、従来の方法では不可能であった多次元相空間上の反応のボトルネックの構造を捉えることが可能となり、配置空間上の複雑な遷移ダイナミックスを理解する上で反応のボトルネックを“見る”ことの重要性を指摘した [14, 15]。この理論は比較的広範囲なエネルギー領域に渡って 1930 年代より未解決であった化学反応理論における“非再交差仮説”は、観測者の視点を相空間に移すことによって“仮説”ではなくなること（すなわち、殆どの再交差挙動は観測者の視点に依ること）、また、遷移はカオスのなかに潜む規則的経路を辿っているため、「ものの状態が変わる」ことの“決定性”を問い直す必要性を提言している [16, 17, 18]。この章では我々のこういった近年の研究成果を紹介しよう。

3.1 処方箋としての正準変換摂動理論

正準変換摂動理論 (canonical perturbation theory, CPT) は、端的に言えば、可積分系を零次とする（自律系／非自律系を問わない）任意の非線型ハミルトニアンに対して、できる限り作用が保存するように非線型摂動項を取り込みながら正準変換を実行し新しい座標系へ変換するものである [29, 30]。正準変換摂動理論の手順の説明に関しては近年、岩波講座から優れた教科書 [30] が出版されたのでそれを参照されたい。本解説では、これまであまり着目されていなかった CPT の与える新しい座標描像はどのようなものなのか、および変換前の座標系から見た変換後の新し

い座標系との関係を浮彫りにし（一般に強いカオスを呈する）化学反応系に対してこの CPT がどのような意義を持つのか、ということに焦点を絞って説明する。現実の化学反応系に対して、この CPT を相空間の全域に渡って無限次まで展開すると摂動計算は「必ず」破綻する。仮に摂動計算が収束したとすると、最終的に得られた座標系において「エネルギー移動」は消失し、化学反応は“実は”予め規定された“力学的決定論”のルールの上を動いて進行していたことを意味する。現実の化学反応ダイナミックスに関する実験事実はこの描像と明らかに矛盾している。しかしながら、それらは同時に現実の化学反応ダイナミックスが完全な確率過程でもないことを主張する。では、「統計的でも決定論的でもない」化学反応ダイナミックスをどのように解析したら良いだろうか？そのヒントが前述の Berry らの希ガス原子クラスター系の擬相転移ダイナミックスの研究に見ることができる。すなわち、反応過程において（特に自由度の数が増えれば増えるほど）作用が相空間のどの領域においてどのくらいの時間スケールで、保存し崩壊するのかという見方こそが「統計性と力学決定性の中間を問うべき」化学反応のダイナミックスを理解するうえで最も重要な鍵となる。

3.1.1 局所ハミルトニアン

これまで CPT は現実の多自由度化学反応系に殆んど適用されていない。これには2つの大きな理由がある。1つは CPT の計算手順の過程で継続して現れる解析微分計算および解析積分計算が“自由度の数が増大すればするほど”、既存の (Mathematica 等の) 計算科学ライブラリを用いる方法では殆んど不可能になること、もう1つは一般に化学結合の生成・切断を包含する化学反応のポテンシャルエネルギー曲面 (Potential Energy Surface, PES) を記述する信頼性の高い *ab initio* PES の全域を再現する簡単な解析的表式を得ること自体、非常に困難で（特別な場合⁹を除いて）実際不可能であることである。最も有効な方法のひとつは、例えば、PES を minimum-saddle-minimum-... のように“細胞”に分割して、各細胞における系のダイナミックスを解析して、その「局所」のダイナミックスの繋がりネットワークを評価する方法である。我々はその準備段階として、任意の停留点近傍の動力学における規則性・非統計性を解析するための局所ハミルトニアンを定義した [11, 12]。

まず最初に、問題とする停留点（例えば、PES の極小点、極大点 (saddle)、(負の曲率を一つ以上含む) 高いランクの極大点) 周りに $3N$ 次元のポテンシャルエネルギーをテーラー展開する。零次ハミルトニアン H_0 として調和振動子系を仮定し（ここでは、幾つかの負の曲率のモード、すなわち、反応性モードも含み得る）、任意の座標の組み合わせから成る非線形結合から構成される高次摂動項を定義する：

$$H = H_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \epsilon^n H_n, \quad (1)$$

$$H_0(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \frac{1}{2} \sum_j (p_j^2 + \omega_j^2 q_j^2) = \sum_{j=1} \omega_j J_j = H_0(\mathbf{J}), \quad (2)$$

⁹ 解析的表式を開発するだけで数年は要する場合が多い [31]。

$$\sum_{n=1}^{\infty} \epsilon^n H_n(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \epsilon \sum_{j,k,l} C_{jkl} q_j q_k q_l \quad (3)$$

$$+ \epsilon^2 \sum_{j,k,l,m} C_{jklm} q_j q_k q_l q_m + \dots = \sum_{n=1} \epsilon^n H_n(\mathbf{J}, \Theta). \quad (4)$$

ここで q_j および p_j は問題とする停留点近傍における j 番目の基準座標と共役な運動量であり、 ω_j は j 番目の基準振動数を、 C_{jkl} 、 C_{jklm} 、... は、それぞれ、 q_j, q_k, q_l 、 q_j, q_k, q_l, q_m 、... の間の結合定数である。また、 $\mathbf{J} - \Theta$ は H_0 の作用—角変数を、 ϵ は摂動の強さを表している（実際の計算では 1）。本解説では、簡単のために、虚の振動数をひとつ伴う鞍点近傍において系全体の並進および角運動量を零とした $(3N-6)$ 自由度の（時間に陽に依存しない）自律系を考える。安定な非反応性モード B ($\omega_B \in \Re: real$) および不安定な反応性モード F ($\omega_F \in \Im: imaginary$) に対する作用—角変数は

$$J_B = \frac{1}{2\pi} \oint p_B dq_B = \frac{1}{2} \left(\frac{p_B^2}{\omega_B} + \omega_B q_B^2 \right), \quad (5)$$

$$\Theta_B = \tan^{-1} \left(\frac{p_B}{\omega_B q_B} \right), \quad (6)$$

および

$$J_F = \frac{1}{2\pi} \text{Im} \int_{\text{barrier}} p_F dq_F = \frac{i}{2} \left(\frac{p_F^2}{|\omega_F|} - |\omega_F| q_F^2 \right), \quad (7)$$

$$\Theta_F = i \tanh^{-1} \left(\frac{p_F}{|\omega_F| q_F} \right), \quad \omega_F \equiv -|\omega_F| i. \quad (8)$$

である。反応性モードに対する作用変数は半古典遷移状態理論 [32, 33, 34] に対して最初導入されたもので量子力学における透過積分に相当する。反応性および非反応性モードに対する作用—角変数は各々純虚数および実数であり、不安定反応性モードも含めて \mathbf{J} および Θ は正準であることが容易に証明される。この局所ハミルトニアンに対して、リー正準変換摂動理論 (Lie Canonical Perturbation Theory, LCPT) [35, 36, 37, 38, 39] と代数的量子化 (Algebraic Quantization, AQ) [11, 40, 41, 42] を適用し、出来るだけ多くの自由度に渡って局所的な規則性を最大にするように正準変換を実行する。

でも「CPT はどのような座標描像を我々に提供してくれるのだろうか？」¹⁰

3.1.2 正準変換摂動理論から得られる座標描像

CPT は、いずれの手法 [29, 30, 35, 36, 37, 38] においても、新しく得られるハミルトニアン \bar{H} の角変数依存性を最小にする（すなわち、新しい作用変数 $\bar{\mathbf{J}}$ が出来る限り保存する）ような座標系を与える正準変換 W に基づいている。

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \xrightarrow{W} \bar{H}(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}}) = \bar{H}(\bar{\mathbf{J}}) = \sum_{n=0} \epsilon^n \bar{H}_n(\bar{\mathbf{J}}). \quad (9)$$

¹⁰ この CPT が与える座標を元の座標で書き下している文献は、堀氏の文献 [36] 以外に（少なくとも著者が調べた限りにおいて）なく、（本解説で紹介するような）CPT を局所的な運動不変量の検出器として捉える研究もなかった。堀氏以後の LCPT の発展はむしろ如何に高次展開を行うかという計算手法に力点が置かれていた感がある。

仮に \bar{H} が角変数 $\bar{\Theta}$ に依存しない場合、 k 番目のモードに対する新しい作用一角変数の運動方程式は次のように表すことができる。すなわち、

$$\frac{d\bar{J}_k}{dt} = \dot{\bar{J}}_k = -\frac{\partial \bar{H}(\bar{\mathbf{J}})}{\partial \bar{\Theta}_k} = 0, \quad (10)$$

$$\bar{J}_k = \text{constant}, \quad (11)$$

および

$$\dot{\bar{\Theta}}_k = \frac{\partial \bar{H}(\bar{\mathbf{J}})}{\partial \bar{J}_k} \equiv \bar{\omega}_k(\bar{\mathbf{J}}) = \text{constant}, \quad (12)$$

$$\bar{\Theta}_k = \bar{\omega}_k(\bar{\mathbf{J}})t + \beta_k. \quad (13)$$

ここで、 β_k は k 番目のモードに対する初期位相である。式 (10)-(13) より、“ \bar{H} ” に従う新しい座標 $\bar{\mathbf{q}}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ ならびに共役な運動量 $\bar{\mathbf{p}}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ に対する運動方程式を容易に導くことができる [12]；

$$\frac{d^2 \bar{q}_k(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{dt^2} + \bar{\omega}_k^2 \bar{q}_k(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0, \quad (14)$$

$$\bar{p}_k(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \frac{\omega_k}{\bar{\omega}_k} \frac{d\bar{q}_k(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{dt}. \quad (15)$$

$\bar{\omega}_k (= \bar{\omega}_k(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}}) = \bar{\omega}_k(\bar{\mathbf{J}}))$ は $\bar{\mathbf{J}}$ が一定値であるため時間に依存しない。式 (14) と (15) は、ハミルトニアン “ \bar{H} ” が存在する場合、オリジナルの座標系において複雑に振る舞う（ように見える）運動は、皆、単なる相空間上の分離された周期軌道として解釈できることを意味している。

本当にこのような正準変換が化学反応系において存在するのであるだろうか？もし存在するのであれば、これまでの莫大な数の動力学シュミレーション研究の殆んどはあまり意味がないことになる。なぜならば、 $-\infty < t < \infty$ の系の振る舞いを記述する運動方程式の「解」が存在するのだから。

前述したように、現実の化学反応系において、式 (14) と (15) を満たすハミルトニアン “ \bar{H} ” はまず存在しない。その理由は摂動計算を破綻させる（準）共鳴条件が相空間全域を通じて密に分布している（と予想される）ことによる（しばしば「小さな分母の問題」と呼ばれている）。すなわち、基準振動数の「任意」の整数倍の「任意」の組み合わせ $\sum_{k=1}^M n_k \omega_k$ (M は全自由度数) が、オーダー ϵ^n の CPT 計算過程で発生する各展開項の分母に現れてくるため、（準）共鳴条件

$$\left| \sum_{k=1}^M n_k \omega_k \right| \leq \mathcal{O}(\epsilon^n) \quad (16)$$

は新しいハミルトニアン “ \bar{H} ” の発散を誘起する。ちなみに、この発散を回避するためには、発散源になっているいくつかの角変数を “ \bar{H} ” に含めるか [40, 41, 42, 43]、（準共鳴の場合ならば）CPT 計算を無限次まで展開しなければならない。従来、CPT に基づく殆んどの研究は、如何に発散を回避し“見通しの良い”ハミルトニアンを抽出し、“ランダム”に見える複雑な運動のなかの隠れた相空間全域に渡る大域的な運動不変量（ないしは“良い”量子数）を問う視点からなされてきた。統計性と力学的決定性の中間が問われる化学反応系においては、最も有効な CPT の用途は変換前のハミルトニアン $H(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ の運動方程式による軌跡 $(\mathbf{p}(t), \mathbf{q}(t))$ に沿って、この新しい

作用変数 $\bar{J}_k(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ および振動数 $\bar{\omega}_k(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ を「運動の局所不変量の検出器」として用いるものである [12, 13, 14, 15, 16]。なぜならば、自由度の数が多くなればなるほど、大域的な運動不変量の占める割合は急速に減少するが、運動不変量はある「局所」においては有意に生き残っている可能性があるからである。発散源になっている特定の角変数を新しいハミルトニアン “ \bar{H} ” に含める方法は、“ \bar{H} ” の発散を回避することができるが、同時に「その自由度空間の局所的な運動不変量を検出できる可能性」を放棄してしまっていたことに留意されたい。

3.1.3 リー正準変換摂動理論 (Lie Canonical Perturbation Theory, LCPT)

伝統的な Poincaré-Von Zeipel の取り扱い [29] は、古い正準変数 (\mathbf{p}, \mathbf{q}) と新しい正準変数 $(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}})$ の両変数から成る母関数 F ;

$$\bar{\mathbf{q}} = \frac{\partial F(\bar{\mathbf{p}}, \mathbf{q})}{\partial \bar{\mathbf{p}}}, \quad \bar{\mathbf{p}} = \frac{\partial F(\bar{\mathbf{p}}, \mathbf{q})}{\partial \bar{\mathbf{q}}} \quad (17)$$

に基づいており、 ϵ^n の各次で $(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}})$ を基底とする (\mathbf{p}, \mathbf{q}) (もしくはその逆) の表式を導出するうえで関数反転操作を要するため、2 次以上の高次摂動展開および多自由度系への適用が非常に困難であった。Gustavson[43] はハミルトンの標準形 [44] を用いることで“ \bar{H} ”のみを求めるならば「新旧の両正準変数から成る母関数 $F(\bar{\mathbf{p}}, \mathbf{q})$ においても、比較的容易に高次まで \bar{H} が求められることを Henon-Hiles 系を用いて具体的に示した (論文 [43] は 9 次まで算出)。

堀 [35, 36] により開発されたリー正準変換摂動理論 (LCPT) ¹¹ は、それまでの伝統的な取り扱いを凌駕する画期的な方法であった。この方法は、新旧の正準変数から成る“やっかいな”な関数反転操作が一切なく、すべての項は単純な Poisson 括弧を繰り返すことによって書き下すことができる。“ハミルトニアン” W に従う時間 ϵ に沿った変数 \mathbf{z} の仮想的な時間発展

$$\frac{d\mathbf{z}}{d\epsilon} = \{\mathbf{z}, W(\mathbf{z})\} \equiv -L_W \mathbf{z} \quad (18)$$

の、Poisson 括弧 $\{\}$ の繰り込みによる形式解

$$\mathbf{z}(\epsilon) = \exp \left[- \int_0^\epsilon L_W(\epsilon') d\epsilon' \right] \mathbf{z}(0) \quad (19)$$

を (通常) リー変換と呼ぶ。あらゆるすべてのハミルトン系の時間発展がある時刻から別の時刻への、ハミルトンの正準方程式の「形」を保存する「正準変換」と見做せるように、式 (19) の関数形で表させる任意の変換は $\mathbf{z}(0)$ が正準変数ならば、正準変換であることが容易に証明できる (勿論、その逆も) [35]。ここで、 \mathbf{z} の初期値 $\mathbf{z}(0)$ を $(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}})$ 、時刻 ϵ での \mathbf{z} を (\mathbf{p}, \mathbf{q}) と表すことにすると、“点” $(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}})$ で評価された任意の関数 \bar{f} に対して、リー変換は“点” (\mathbf{p}, \mathbf{q}) での対応する新しい関数 f を与えることになる：

$$f(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \exp \left[- \int_0^\epsilon L_W(\epsilon') d\epsilon' \right] \bar{f}(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}}) \equiv T \bar{f}(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}}). \quad (20)$$

¹¹ その後の進展は総説 [39] を参照されたい。

時間に陽に依存しない自律系 H の場合¹²、 \bar{H} が角変数 $\bar{\Theta}$ に（出来るだけ）依存しないように W を ϵ の各次で決定し、 $\bar{H} = T^{-1}H$ を計算する [29]。

Gustavson の方法に比べて LCPT の最大の利点は、一旦、 W が各次数を通して求まれば、 $\bar{H}(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}})$ のみならず、任意の物理量 $\bar{A}(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}})$ （例えば、作用 \bar{J}_k 、振動数 $\bar{\omega}_k$ 、運動量 \bar{p}_k 、座標 \bar{q}_k など）が容易に元の座標系 (\mathbf{p}, \mathbf{q}) で書き下せることである。すなわち、

$$\bar{J}_k(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = T \bar{J}_k(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}}) = T \left(\frac{1}{2} \bar{p}_k^2 + \frac{1}{2} \omega_k^2 \bar{q}_k^2 \right) / \omega_k, \quad (21)$$

$$\bar{\omega}_k(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = T \bar{\omega}_k(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}}) = T \frac{\partial \bar{H}(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}})}{\partial \bar{J}_k}, \quad (22)$$

$$\bar{p}_k(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = T \bar{p}_k, \quad (23)$$

および

$$\bar{q}_k(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = T \bar{q}_k \quad (24)$$

となる。便宜上、ここでは H_0 の作用変数を表すために使用している $J_k(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ ($= \frac{1}{2\omega_k}(p_k^2 + \omega_k^2 q_k^2)$) 表記と混同しないようにするため、 $J_k(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = T \bar{J}_k(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}})$ ではなく $\bar{J}_k(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = T \bar{J}_k(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}})$ などと表記した。元の座標系である $\{p_k, q_k\}$ は、換言すれば、零次の H_0 において可積分な周期軌道を表す正準変数に対応するのに対し、 $\{\bar{p}_k(\mathbf{p}, \mathbf{q}), \bar{q}_k(\mathbf{p}, \mathbf{q})\}$ は ($\bar{H}(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}})$ が存在する場合には) 非線形項を含む H の相空間上の周期軌道を表す正準変数を (\mathbf{p}, \mathbf{q}) の関数として表したものとなっている。

例えば、 $\bar{p}_k^{\text{ith}}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ および $\bar{q}_k^{\text{ith}}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ はそれぞれ

$$\bar{p}_k^{\text{ith}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \sum_{n=0}^i \epsilon^n \sum_j c_j^n \mathbf{p}^{2n_j-1} \mathbf{q}^{m_j}, \quad (25)$$

$$\bar{q}_k^{\text{ith}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \sum_{n=0}^i \epsilon^n \sum_j c_j^n \mathbf{p}^{2n'_j} \mathbf{q}^{m'_j}, \quad (26)$$

のように書き下すことができる。ここで、例えば \mathbf{q}^{m_j} は

$$\mathbf{q}^{m_j} = q_1^{m_1} q_2^{m_2} q_3^{m_3} \cdots q_M^{m_M} : \sum_{l=1}^M m_l = m_j. \quad (27)$$

各係数は元のハミルトニアンおよび CPT の次数 i に依存し、例えば、 c_j^n は $\bar{p}_k^{\text{ith}}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ における $n(< i)$ 次の j 番目の項に掛る係数を、 $n_j, m_j(\geq 0)$ は $\bar{p}_k^{\text{ith}}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ の $n(< i)$ 次成分の j 番目の項の \mathbf{p}, \mathbf{q} に掛る正の整数、などを表している。ここで大事なことは $\bar{p}_k^{\text{ith}}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ および $\bar{q}_k^{\text{ith}}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ は確かに時間反転対称性を保持していること、 $\bar{p}_k^{\text{ith}}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ および $\bar{q}_k^{\text{ith}}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ における旧変数 p_k および q_k の寄与は必ずしも大きくなく、一般に $i \geq 1$ においては殆んどすべてのモードが寄与する傾向にあることである¹³。ここで $\bar{p}_k^{0\text{th}}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ および $\bar{q}_k^{0\text{th}}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ は元の座標系 p_k および q_k と一致し、同様に $\bar{J}_k^{0\text{th}}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ および $\bar{\omega}_k^{0\text{th}}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ は H_0 に対する $J_k(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ および ω_k と一致する。

¹² 非自律系の場合は全エネルギーと時間を相変数に加える“拡張された相空間”を用意することでまったく同じ枠組みのなかで取り扱うことができる。

¹³ 6原子アルゴンクラスターの鞍点近傍における $\bar{p}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ および $\bar{q}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ を2次まで求めたときの表式が on-line supplement[45] に公表されているので参照されたい。

3.1.4 代数的量子化 (Algebraic Quantization, AQ)

零次ハミルトニアンが調和振動子系として記述される場合（双曲型モードも含む）は、代数的量子化と呼ばれる手法を用いると、LCPTにおいて解析的に取り扱わなければならない微分・積分計算を「特別な計算科学ライブラリに頼ることなく」すべてシンボリックに、かつ“非常に簡単に”計算することができる [11, 40, 41, 42]。

オーダー ϵ^n の計算過程において、通常、 (\mathbf{p}, \mathbf{q}) の任意の冪級数展開（仮に ξ と呼ぶ）

$$\xi(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \sum_j h_j \mathbf{p}^{v_j} \mathbf{q}^{u_j}, \quad (28)$$

を元の零次ハミルトニアン H_0 の角変数 Θ に依存しない $\langle \xi \rangle$ 項とそれ以外の $\{\xi\}$ 項（一般に永年項と呼ばれる）に分別しなければならない：

$$\langle \xi \rangle = \frac{1}{2\pi} \oint \xi(\mathbf{p}, \mathbf{q}) d\Theta, \quad \{\xi\} = \xi - \langle \xi \rangle. \quad (29)$$

（ここで、係数 h_j および v_j, u_j は (25-27) 式と同様に、元のハミルトニアンおよび CPT の次数 $i(\leq n)$ に依存する ξ の j 項目に掛る係数および \mathbf{p}, \mathbf{q} に掛る正整数を表している。虚の振動モードを含む CPT の計算過程で取り扱う ξ では、 h_j は実数の他に虚数も取りうる。）

代数的量子化の方法では、LCPT を行う前に、 (\mathbf{p}, \mathbf{q}) を生成・消滅演算子に相当する

$$a_k^* = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_k + i\omega_k q_k), \quad a_k = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_k - i\omega_k q_k) \quad (30)$$

に変換し、(28) 式の代わりに

$$\xi(\mathbf{a}^*, \mathbf{a}) = \sum_j h'_j \mathbf{a}^{*v'_j} \mathbf{a}^{u'_j} \quad (31)$$

を取り扱う（ここで、 $\mathbf{a}^{u'_j}$ 等の意味は (27) 式と同様）。周知の通り、 H_0 が調和振動子系の場合、 a_k^* および a_k は (H_0 における) 作用変数 J_k 、角変数 Θ_k 、振動数 ω_k および時間 τ を使うと、

$$a_k^*(\tau) = \sqrt{\omega_k J_k} e^{i\Theta_k} = \sqrt{\omega_k J_k} e^{i(\omega_k \tau + \beta_k)}, \quad (32)$$

$$a_k(\tau) = \sqrt{\omega_k J_k} e^{-i\Theta_k} = \sqrt{\omega_k J_k} e^{-i(\omega_k \tau + \beta_k)} \quad (33)$$

と表すことができるため、(31) 式は

$$\xi = \sum_j \text{定数} \times h'_j \exp \left[i \left(\sum_{k=1}^M (v'_k - u'_k) \omega_k \right) \tau \right] \quad (34)$$

となり（但し 2 番目の \sum は $v'_j = \sum_{k=1}^M v'_k$ などの条件付総和を意味する）、

$$\left| \sum_{k=1}^M (v'_k - u'_k) \omega_k \right| \quad (35)$$

を評価することで $\{\xi\}$ と $\langle \xi \rangle$ が容易に同定することができる。更には（発展演算子 T を展開することから生じる）Poisson 括弧の煩雑な入れ子計算も良く知られた Poisson 括弧公式、

$$\{a_j^*, a_k^*\} = \{a_j, a_k\} = 0, \quad \{a_j^*, a_k\} = i\omega_k \delta_{jk} \quad (36)$$

(δ はクロネッカーデルタ)、によってシンボリックに取り扱うことができる。

ここで開発した LCPT の正準変換の全体の流れは下記のようなになる。

$$(p, q) \rightleftharpoons (a^*, a) \rightleftharpoons (\bar{a}^*, \bar{a}) \rightleftharpoons (\bar{p}, \bar{q}) \quad (37)$$

ここで重要なのが LCPT の場合は発展演算子 T のお陰で正方向のみならず逆方向の変換が行えるとともに、多次元調和振動子系を零次とおける場合は代数的量子化の手法により更に計算が簡単化されることである¹⁴。

3.2 カオスの海に埋もれている遷移の力学的決定性

“「なぜ人は「山」を登るのだろうか？」よく「其所に山があるからさ」と答える人がいるが、ミクロレベルにおいて、なぜ化学反応系は“山 (=活性化障壁)”を越えるのだろうか？試しに山岳部に籍を置く化学科の学生 M さんに質問してみた。「山を登り得るに足るだけの食糧を積んでおかないと駄目のように、活性化障壁以上のエネルギーを系は確保していなければならないのでは？(学生 M)」 「でも、一旦“山”を越えてから、その先の道程が険しいため「来た道」を戻る登山者(すなわち、再交差挙動)も居るかもしれないから、必要条件だけど、十分とは云えないなあ(著者)」 「では、なぜ化学反応系は“山”を越えるのですか？(学生 M)」 ”

我々はこの問いに答えるために、Lennard-Jones ポテンシャル

$$V(\mathbf{r}) = 4\epsilon \sum_{i>j}^{N,N} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (38)$$

を介して相互作用している 6 原子アルゴンクラスター (内部自由度 12) の遷移ダイナミックスを解析した。同一原子系から構成されるため、化学結合の生成・崩壊を包含する化学反応系 (例えば、マロンアルデヒドの分子内プロトン移動反応 [11, 12]) に比べて、時定数が大きく異なる特定のモードがなく、容易に (準) 共鳴条件を満たす強いカオスが遷移状態近傍に出現すること、また Berry らの非線形解析では遷移動力学の規則性に関して明確な描像が描けなかった最小のクラスターであること、から Ar_6 を選んだ¹⁵。このクラスターは 2 種類の極小エネルギー構造を有し、最安定構造 ($E = -12.712\epsilon$) は正八面体 (octahedral) 配位 (OCT) で、次安定構造 ($E = -12.303\epsilon$) は 5 原子が三角の隣り合った 2 つのピラミッドを形成し、6 番目の原子がそのうちの一つの面を覆う capped trigonal bipyramid 配位 (CTBP) を形成している。更に、異なる 2 つ (負曲率モードをひとつ有する第一ランクの) 鞍点を有し、最も低い saddle I ($E = -12.079\epsilon$) は OCT と CTBP を、より高エネルギーの saddle II ($E = -11.630\epsilon$) は CTBP に関する 2 つの置換 (permutational) 異性体を繋いでいる。我々は一般に稀にしか生起しない鞍点交差を効率的に発生させるため、Keck-Anderson の方法を改良し [13]、10,000 本の ‘well-saddle-well’ トラジェ

¹⁴ ちなみに、我々が開発したプログラム (Fortran) の場合、12 自由度ハミルトン系に対してここで挙げた物理量 A の関数表記を CPT の 2 次まで算出するのに、120~150MHz Pentium PC (32MB メモリ) で 1 時間弱で計算できる。

¹⁵ アルゴンとして $\epsilon = 121$ K、 $\sigma = 3.4$ 、Å 原子質量 $m = 39.948$ amu を用いた。

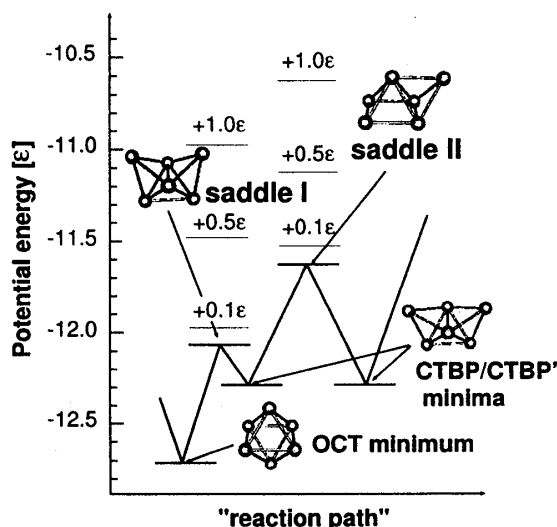


図 1: 6 原子アルゴンクラスターのポテンシャルエネルギー面

クトリーを、各鞍点エネルギーを基準とする $E = 0.1, 0.5$, および 1.0ϵ のもと、各鞍点に対して求め異性化反応の遷移ダイナミックスの規則性を調べた¹⁶。例えば、saddle I を介する $\text{OCT} \rightleftharpoons \text{CTBP}$ の遷移において、 $0.1, 0.5$ および 1.0ϵ は $\text{OCT} \rightarrow \text{CTBP}$ ($\text{OCT} \leftarrow \text{CTBP}$) の活性化障壁の 16(45), 79(223) および 158(446)% に相当する。本解説を通じて、 $(\mathbf{p}, \mathbf{q}) / (\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}})$ 空間における反応座標を q_1 / \bar{q}_1 、および非反応性座標を $q_2, q_3, \dots, q_{12} / \bar{q}_2, \bar{q}_3, \dots, \bar{q}_{12}$ と表記する。ここで、番号付けは $\omega_2 \leq \omega_3 \leq \dots \leq \omega_{12} / \bar{\omega}_2 \leq \bar{\omega}_3 \leq \dots \leq \bar{\omega}_{12}$ とした。

3.2.1 遷移状態領域における作用の不変性を探る

まず最初に“元のハミルトニアン $H(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ に従う”軌跡に沿って $\bar{J}_k(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ が各次数、各エネルギー領域でどのように振る舞うかを見てみることにしよう。図 2 に saddle I 領域を $E = 0.05\epsilon$ で交差する‘ある’軌跡に沿ったモード 1, 3, 4 および 8 に対する 0~2 次の作用変数 $\bar{J}_k^{\text{th}}(\mathbf{p}(t), \mathbf{q}(t))$ の計時変化を示す。OCT からの活性化障壁 0.633ϵ の僅かに 8% だけ高い $E = 0.05\epsilon$ においてさえも、殆んどすべての零次の作用変数 $\bar{J}^{0\text{th}}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ は保存せず、単純な基準座標描像は（厳密に言えば）すでにこのエネルギー領域で破綻している¹⁷。また、LCPT の摂動次数が高くなるに従い、幾つかの \bar{J}_k はより長い時間に渡って保存する傾向が認められる（例えば、2 次の LCPT はモード 1, 3, 8 に対しては良い作用不変量を提供するが、モード 4 に対してはそれほど良くない）。短時間領域（0~0.5 ps）において平坦な作用領域に至るまでの $\bar{J}_k(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ の変動（initial drop/rise）

¹⁶ トrajekトリー計算には 4 次の Runge-Kutta method with adaptive step-size control [46] を使い、全エネルギーが $\pm 1 \times 10^{-6}\epsilon$ の範囲内で保存するように設定した。両鞍点領域における基準モード間の 3 体および 4 体結合の総数は saddle I で 106 および 365、saddle II で 189 および 674 である。また、エネルギー、座標、運動量、作用、振動数、温度、質量および時間に対する単位は（断らない限り）それぞれ ϵ , $m^{1/2}\sigma$, $m^{1/2}\sigma\text{ps}^{-1}$, Kps, ps^{-1} , K, アルゴンの原子質量 および ps とする。

¹⁷ 0 次においてモード 1 が他よりも良く保存するように見えるが、鞍点を交差する軌跡の束を調べると必ずしもそうではない [16, 17]。

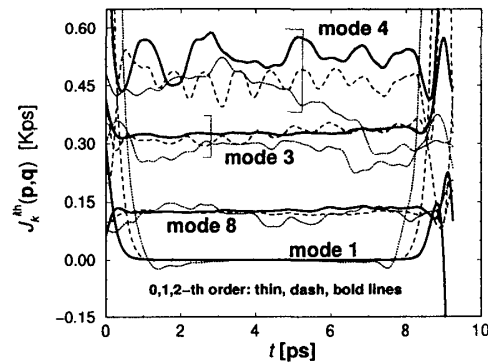


図 2: saddle I を交差する軌跡に沿った 0~2 次の $\bar{J}_k^{th}(\mathbf{p}(t), \mathbf{q}(t))$ の時間変化の例 ($E = 0.05\epsilon$) : 細線、点線、太線はそれぞれ 0、1、2 次的作用である。

は、非線型性がかなり強いカオス領域から鞍点付近の「規則領域」へ系が侵入していることを物語っている。

系の全エネルギーを更に増大させると、交差ダイナミックスの規則性はどのように変わるのであろうか？素朴な直感によれば、エネルギーが増大すればするほどポテンシャルエネルギー曲面の非線型性はもはや“十分に弱い摂動”として見做しきれなくなるため、遷移ダイナミックスは擬規則からカオス的な様相を呈するようになるであろう。これは実際に極小エネルギー構造付近に対して当てはまる一般的な描像である。OCT からの活性化障壁の 79% も高いエネルギーに相当する $E = 0.5\epsilon$ において交差する‘別’の軌跡に沿ったすべてのモードに対する $\bar{J}_k^{th}(\mathbf{p}(t), \mathbf{q}(t))$ を図 3 に示す (図中、モード 1 だけ極太線で強調している)。非反応性自由度 \bar{q}_k ($2 \leq k \leq 12$) に対する作用変数はもはやなにひとつ保存しなくなるが、2 次の LCPT を通じて、唯一ひとつ、その反応性自由度 \bar{q}_1 に沿った作用変数は、LCPT を摂動展開の次数を上げれば上げるほど、カオスの海のなかにあって保存することが分かる。

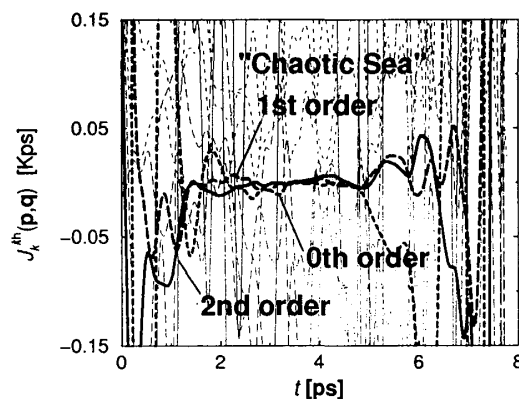


図 3: saddle I を交差する軌跡に沿った 0~2 次の $\bar{J}_k^{th}(\mathbf{p}(t), \mathbf{q}(t))$ の時間変化の例 ($E = 0.5\epsilon$) 極太線以外はすべて \bar{J}_1^{th} 以外の作用。カオスの海に埋もれていながら反応方向の作用 $\bar{J}_1(\mathbf{p}(t), \mathbf{q}(t))$ は保存しているのが分かる。

では、鞍点を通過する再交差軌道は新しい $(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}})$ 空間上ではどのように映っているのだろうか？

3.2.2 新しい相空間上の座標系に焼き直された“再交差”運動

$E=0.05$ および 0.5ε において saddle I を交差した (図 2, 3 で用いたものと同じ) 軌跡を 0~2 次の $\bar{q}_j(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ と $\bar{q}_k(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ から成る 2 次元面に映してみよう。ここで、0 次の座標系 $(\bar{\mathbf{p}}^{0\text{th}}, \bar{\mathbf{q}}^{0\text{th}})$ は元の (\mathbf{p}, \mathbf{q}) 系に対応し、以下の図 4~6 は各軌跡をそれぞれの次数 i の $(\bar{q}_j^{i\text{th}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}), \bar{q}_k^{i\text{th}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}))$ 平面に投影したものを重ね描きした図であることに注意してほしい。まず最初に、非反応性自由

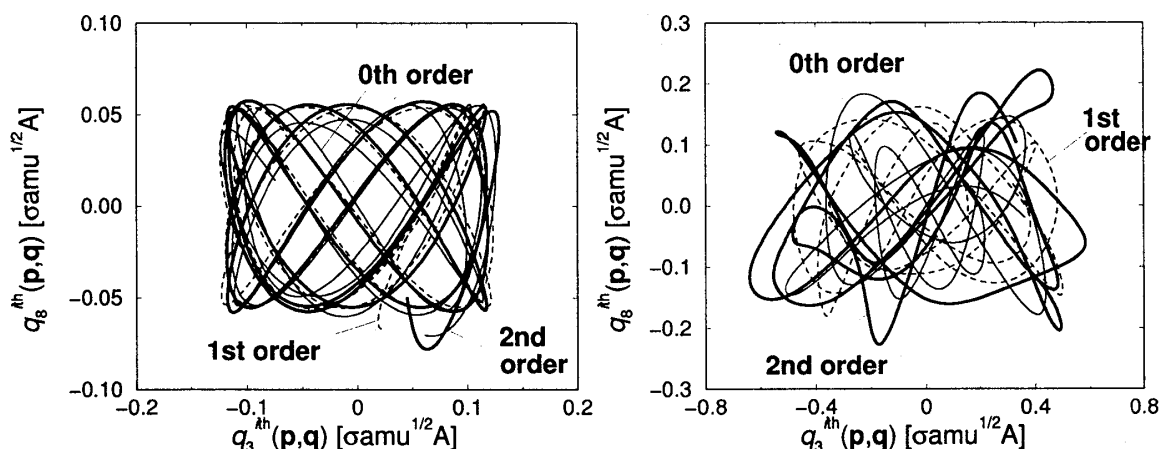


図 4: $(\bar{q}_3^{i\text{th}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}), \bar{q}_8^{i\text{th}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}))$ から眺める (saddle I)。右: $E = 0.05\varepsilon$ 、左: $E = 0.5\varepsilon$

度のなかから $\bar{q}_3^{i\text{th}}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ と $\bar{q}_8^{i\text{th}}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ を選んで、その 2 次元平面に投影してみよう。図 4 (右) は $E = 0.05\varepsilon$ における「ひとつの」軌道を各 $(\bar{q}_3^{i\text{th}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}), \bar{q}_8^{i\text{th}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}))$ 平面に投影したものである。活性化障壁よりも僅かに高い 0.05ε では、すべての振動次数において近似的な Lissajous 図形が観測される。このことは、この 2 つの非反応性の自由度は近似的に分離しており「少なくともこの 2 自由度に関する」運動は単純な調和振動子の重ね合わせとして近似できることを示唆している。全エネルギーが活性化障壁から更に 10 倍増加した場合はどうであろうか? このエネルギー領域では近似的な作用不変量は消失し、非反応性モード空間上の運動は規則的なものから完全にカオス的なものに移行しているのが分かる (図 4 (左))。

しかしながら本理論の最も特筆すべき結果は反応性自由度において現れる。図 5~6 は $E = 0.05$ および 0.5ε における交差軌道を各 $(\bar{q}_1^{i\text{th}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}), \bar{q}_4^{i\text{th}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}))$ 平面に投影したもので、横軸は反応座標、縦軸は非反応座標である。まず、 0.05ε における、「峠 $S(q_1 = 0)$ 」を一旦越えたのちに、元来た方向へ戻ってしまった非反応性の再交差軌道から解釈してみよう。CTBP から登ってきたこの軌道はいずれの相空間上の反応分割面 $S(\bar{q}_1^{1\text{st}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0)$ もしくは $S(\bar{q}_1^{2\text{nd}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0)$ も横切っていない。このことからひとつの重要な結論が導かれる。すなわち、「もし相空間上の高次の反応座標 (例えば、 $\bar{q}_1^{2\text{nd}}$) に沿った作用が遷移過程において保存するならば」、配位空間上の反応分割面 $S(q_1 = 0)$ に対して観測された、あらゆるすべての“非反応性の再交差”は、相空間上の反応分割面 (例えば、 $S(\bar{q}_1^{2\text{nd}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0)$) を横切らない軌道として解釈される: $(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}})$ 空間において作用が保存するということは $\bar{q}_j(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ と $\bar{q}_k(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ のあいだに結合がないことに対応し、一旦、系がその反応分割面を越えた場合、系を元来た方向へ戻す如何なる「力」も存在し得ない。それゆえ、(再交

差の有無に関わらず) 反応しない系は相空間上の反応座標に対する (入射) 運動量 $\bar{p}_1(p(0), q(0))$ が「真」の峠 (すなわち、反応のボトルネック) を越えるのに十分ではなかった系なのである。換言すれば、十分な (入射) 運動量 $\bar{p}_1(p(0), q(0))$ を用意して遷移状態領域に入ってくる系は「必ず」反応するのである。

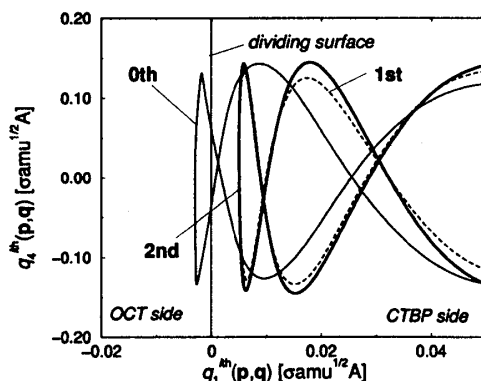


図 5: $(\bar{q}_1^{th}(p, q), \bar{q}_4^{th}(p, q))$ から眺める。 $E = 0.05\epsilon$, saddle I

では、遷移状態領域の運動が殆んどすべての自由度に渡ってカオス (すなわち、高次元カオス) である場合、どのような曲線が $(\bar{q}_1^{th}(p, q), \bar{q}_4^{th}(p, q))$ 平面に描かれるのであろうか？ここでは、 0.5ϵ における「何度も交差しながら最終的に反応した」反応性の再交差軌道を映してみる。図 6

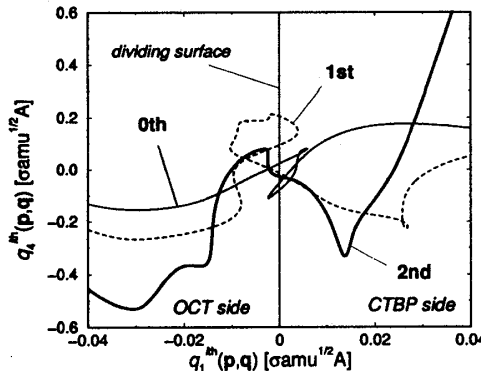


図 6: $(\bar{q}_1^{th}(p, q), \bar{q}_4^{th}(p, q))$ から眺める。 $E = 0.5\epsilon$, saddle I

に示されるように、座標空間上に定義された「峠 (= $S(q_1 = 0)$)」を何度も縦断したのち “やっと” 反応した軌道は、高次の「峠 (= $S(\bar{q}_1^{2nd}(p, q) = 0)$)」に対しては唯一、一度だけ横切って生成系へと至っている。更には、反応座標 \bar{q}_1^{2nd} に沿った軌跡は、鞍点領域 $-0.04 < \bar{q}_1^{2nd} < 0.04$ に渡って、その反応分割面 $S(\bar{q}_1^{2nd} = 0)$ へ戻ろうとする「力」が一切働いていないことが図から読み取ることができる。他方、0 次および 1 次の反応座標に対しては、その反応分割面のごく近傍および面から離れた領域のいずれにおいても、他のモードと結合していることが理解できるであろう (例えば、 $\bar{q}_1^{1st} = 0.025 \sim 0.030$ 付近の cyclic な運動は \bar{q}_4^{1st} と結合していることを意味している)。このような広範囲なエネルギー領域 ($E = 0.05 - 0.5\epsilon$) に渡り高次の相空間上の座標描像に立脚することによって、配位座標系 q ないしは低次の相空間上の座標系 \bar{q} において観測された

反応性の「見掛けの」再交差は一回通過の決定論的な遷移として焼き直すことができる。

3.2.3 遷移状態理論と Kramers-Grote-Hynes 理論を“統一する”

従来の配位空間上の反応分割面 $S(q_1 = 0)$ の代わりに、相空間上の反応分割面 $S(\bar{q}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0)$ を用いれば、KGH 理論を包含する一般化遷移状態理論を再構成することができる。すなわち、「遷移の過程において遷移の終状態を決定するのに充分長い“短い時間”の間、相空間上の反応自由度方向に対して近似的に作用が保存する場合」は、系が配位空間上の $S(q_1 = 0)$ を再交差する場合でも、一度横切った相空間上の $S(\bar{q}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0)$ へ再び系を戻す手段（すなわち、力）が存在し得ないため、 \bar{q}_1 は“真”の反応座標と見做すことができる。再構成されたマイクロカノニカルな遷移状態理論による反応速度定数 \bar{k}^{TST} は、与えられたエネルギー E の下、 $S(\bar{q}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0)$ を横切る一方向の流れ $j_+(= \dot{\bar{q}}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q})h(\dot{\bar{q}}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q})))$ の小正準集団平均として与えられる：

$$\begin{aligned}\bar{k}^{TST}(E) &= \langle j_+ \rangle_E = \langle \dot{\bar{q}}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \delta[\bar{q}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q})] h[\dot{\bar{q}}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q})] \rangle_E, \\ &= \int_1 dq_1 dp_1 \dots \int_N dq_N dp_N \\ &\times \delta[E - H(\mathbf{p}, \mathbf{q})] \dot{\bar{q}}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \delta[\bar{q}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q})] h[\dot{\bar{q}}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q})].\end{aligned}\tag{39}$$

ここで、 $h(x)$ および $\delta(x)$ はそれぞれ Heaviside 関数、Dirac のデルタ関数である。 $\bar{k}^{TST}(E)$ の反応速度定数の実験値 $k_{exp}(E)$ に対する比は、新しい透過係数 κ_c

$$\kappa_c(E) \equiv k_{exp}(E) / \bar{k}^{TST}(E)\tag{40}$$

として定義され、振動エネルギー緩和が速く反応系における局所平衡を仮定でき、かつ核による量子効果が無視できる場合には、観測者の視点に殆んど依らない“真”の再交差がどの程度発現したか、すなわち、完全に発達したカオス¹⁸への漸近の程度、を示す指標と考えることができる。

ここでは、 $\kappa_c(E)$ のうち遷移状態領域の「局所」のダイナミックスに焦点を絞って「再交差」のみに由来する $\kappa_c^{MD}(t; S(\bar{q}_1^{ith} = 0))$ をオリジナルの $H(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ に従う軌跡計算に基づいて調べてみよう¹⁹。「系のエネルギーが増大するにつれて $\kappa_c^{MD}(t; S(\bar{q}_1^{ith} = 0))$ はどのように振る舞うのだろうか？」ここで0次の反応分割面 $\kappa_c^{MD}(t; S(\bar{q}_1^{0th} = 0))$ は $S(q_1 = 0)$ に基づく従来の $\kappa^{MD}(t)$ [47, 48, 49] に対応することに注意しよう。saddle I および saddle II 領域、 $E = 0.1, 0.5, 1.0\epsilon$ における $\kappa_c^{MD}(t; S(\bar{q}_1^{ith} = 0))$ を図7に示す。配位空間上の反応分割面に基づく $\kappa^{MD}(t)$ は（非常に短い時間領域を除くと）1から顕著にズレており、そのズレの大きさは系のエネルギーが増大するに従って大きくなるのが分かる。図中の $\kappa^{MD}(t)$ は時間が長くなると平坦な領域に漸近するが、これは再交差トラジェクトリーが最終的に終状態へ到達しその遷移状態領域に滞在した時間よりも遥かに長い時間²⁰ 生成

¹⁸ 後述するように、“完全に発達したカオス領域”は「(相空間の非反応性自由度に沿った作用に加え) 反応自由度方向の作用であっても、終状態を決定するのに充分長い時間保存しなくなる高エネルギー領域」として定義される。

¹⁹ 計算方法の詳細は原論文 [13, 15] を参照の事。

²⁰ 生成系における「部分」エルゴード性が完全に成立する時間に比べればまだ短い時間である。

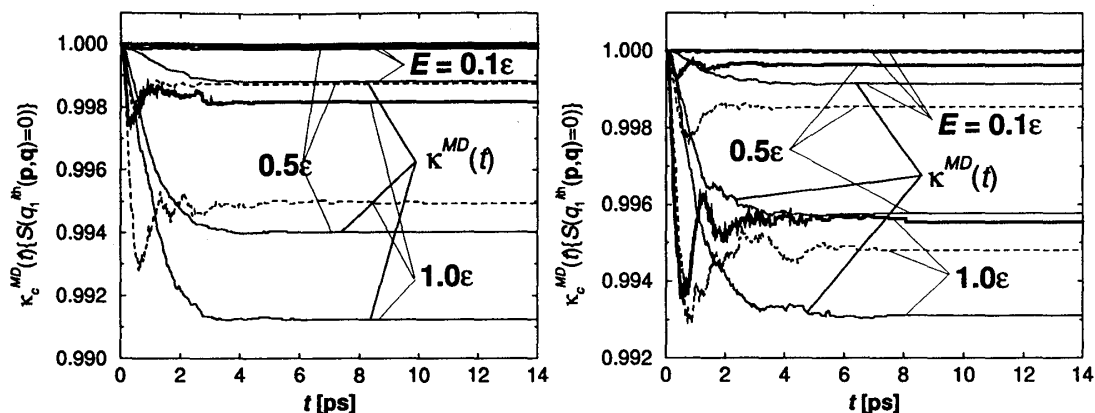


図 7: 新しい透過係数 $\kappa_c^{MD}(t; S(\bar{q}_1^{th}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0))$ ($i = 0, 1, 2$) ($E = 0.1, 0.5$, and 1.0ϵ) 右: saddle I、左: saddle II 実線、点線、太線はそれぞれ 0, 1, 2 次の反応分割面に対するものである。saddle I における収束値は 0.9988(0), 0.99996(1), 1.00000(2) ($E = 0.1\epsilon$); 0.9940(0), 0.9987(1), 0.9999(2) ($E = 0.5\epsilon$); 0.9912(0), 0.9949(1), 0.9982(2) ($E = 1.0\epsilon$)、saddle II における収束値は 0.9991(0), 0.99995(1), 1.00000(2) ($E = 0.1\epsilon$); 0.9958(0), 0.9986(1), 0.9996(2) ($E = 0.5\epsilon$); 0.9931(0), 0.9948(1), 0.9955(2) ($E = 1.0\epsilon$) である。括弧内の数字は CPT の次数を意味する。

系に留まり、(再) 交差が終結したことを反映している。この平坦値が (実験によって観測される) 従来の κ に当たる。saddle I における透過係数 κ はどのエネルギーにおいても、saddle II に比べて 1 からのズレが大きいことが分かる。このことは saddle I の領域では従来の配位空間上の反応座標 q_1 が他の非反応性座標 q_k ($k \neq 1$) とより強くカップルしていることを意味している。一方、相空間描像に立脚すると、低いエネルギー ($E = 0.1\epsilon$) および比較的高いエネルギー ($E = 0.5\epsilon$) の両領域において、saddle に依らず、摂動計算の次数を高くすれば、 $\kappa_c^{MD}(t; S(\bar{q}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0))$ は 1 に漸近することが分かる。活性化障壁よりもかなり高いエネルギー $\sim 0.5\epsilon$ にあっても、収束値 $\kappa_c(S(\bar{q}_1^{2nd}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0))$ は殆んど 1 である: 0.9999 (saddle I) および 0.9996 (saddle II)。系の全エネルギーが更に大きくなる ($E = 1.0\epsilon$) と、収束値 $\kappa_c(S(\bar{q}_1^{2nd}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0))$ は 1 よりも顕著にズレてくる。この「1 からのズレの大きさ」は

1. 反応座標 \bar{q}_1 をその他の非反応性座標から分離する上で「2 次」の CPT がどの程度不十分か、仮に CPT が無限次まで展開でき \bar{q}_1 に沿った運動不変量が抽出できたとしても、その収束半径は非常に小さくなる高エネルギー領域は一般に存在する (と予想される) から、
2. 非再交差仮定が成り立つような「有意な長さの」相経路が消失する高エネルギー領域に系がどれくらい接近しているか

を表している。saddle I のほうが saddle II に比べてこの「ズレ」が小さいということは、saddle I のほうが \bar{q}_1 に沿った近似的な運動不変量がより良く抽出できていることを物語っている。つまり、より弱いカオスを有する遷移ダイナミクス (saddle II) が必ずしも \bar{q}_1 に沿った良い運動不変量を有することに対応していないことに留意されたい。すなわち、カオスの強さを表す局所

Kolmogorov エントロピー (=すべての正の局所 (最大) Liapunov 指数 λ^{sad} の総和) は、 $\bar{q}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ 方向のダイナミクスに対応する、ひとつの λ_1^{sad} に大きく依存しない。

これらすべての結果は、高次元カオスを呈するエネルギー領域においても (第一ランクの) 鞍点領域を遷移するダイナミクスに対しては、相空間座標系 $(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}})$ の双曲型の反応座標 \bar{q}_1 に沿って、近似的な「解析解」、

$$\bar{q}_1(\mathbf{p}(t), \mathbf{q}(t)) \simeq Ae^{\bar{\omega}_1 t} + Be^{-\bar{\omega}_1 t} \quad (41)$$

$$A = \frac{1}{2} \left(\bar{p}_1(t_0) + \frac{\bar{q}_1(t_0)}{\bar{\omega}_1(t_0)} \right) \quad (42)$$

$$B = \frac{1}{2} \left(\bar{p}_1(t_0) - \frac{\bar{q}_1(t_0)}{\bar{\omega}_1(t_0)} \right) \quad (43)$$

が存在することを示唆している。ここで t_0 は遷移状態領域での任意の時間 t である。この式は殆んどすべての自由度においてダイナミクスがカオス的であっても反応の「終状態」(もしくは「始状態」) は決定論的に決まっていることを意味する。例えば、 $S(q_1 = 0)$ を時間 t_0 に出発した軌道は $A > 0$ ならば、最終的に時間が充分経過した時点では $\bar{q}_1 > 0$ で表される終状態に、「出発した時点で」決まっているのである! また、時間を反転させれば、時間 t_0 に $S(q_1 = 0)$ に居る軌道が元々反応系もしくは生成系のどちらの安定構造から登ってきたか、も B を通して“その時点”の相空間情報“のみ”で判定することができるのである! [18]

非再交差仮説は、1930 年代に提案されて以来、遷移状態理論のひとつの大きな ambiguity であり、対処策として再交差を極力減らすように反応分割面を反応座標 q_1 に沿って変分的に最適化 ($S(q_1 = 0) \rightarrow S(q_1 = c)$, c : 任意の定数) する変分型遷移状態理論 [10, 50] や再交差挙動を反応の進行を阻害する“分子摩擦”として捉える Kramers-Grote-Hynes [2, 4] 理論が既に存在していた。van der Zwan と Hynes [51] は、1983 年、非反応性の楕円型軌道と反応性の双曲型軌道が双一次結合を介して結合している多次元調和振動子ハミルトン系 (すなわち、完全な可積分系!) においては、(ヘシアン行列を対角化して得られる) 反応性座標と非反応性座標の線形結合から成る不安定方向の固有ベクトルを反応座標としてみなす遷移状態理論から求められた反応速度定数と、対角化を行う前の双曲型の反応性座標を反応座標とみなす Kramers-Grote-Hynes 理論から求められた反応速度定数が厳密に等価であることを証明した²¹。我々の結果は遷移状態理論と Kramers-Grote-Hynes 理論が、不安定停留点近傍の任意の非線型多次元ハミルトン系において、運動の保存量が殆んど消失している高次元カオスの領域をも含め、より一般的な条件下においても等価であることを示唆している。

3.2.4 相空間上の反応のボトルネック (本当の峠) を“見る”

この相空間上の反応分割面は反応座標 $\bar{q}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ がある一定値 (= 零) を持つという意味においては従来の反応分割面と同じであるが、各モードの運動量および系の全エネルギーにも依存する非常に複雑かつ抽象的な相空間上の超多次元曲面である。この抽象的な超曲面の構造を捉える

²¹ 勿論、両理論とも局所平衡が成立することを仮定している

ことはできないだろうか？更には“見る”ことを通じて実空間上の複雑な再交差挙動を統一的に理解できないだろうか？

その前に、実際に系はどのように配位空間上の峠 $S(q_1 = 0)$ を越えているのであろうか？ここでは、配位空間上の峠を“越えきれなかった”、すなわち、最終的に反応しなかった再交差軌跡の交差パターンを考察してみよう。($E=0.1, 0.5$ および 1.0ϵ における 10,000 本の well-saddle-well トラジェクトリーのうち) saddle I の峠 $S(q_1 = 0)$ を“越えきれなかった”再交差軌道を交差のパターンによって分類した (表 1)。

表 1: 配位空間上の峠 (saddle I) を“越えきれなかった”再交差軌道のパターンによる分類

$E =$	$0.1\epsilon (= -11.979\epsilon)$	$0.5\epsilon (= -11.579\epsilon)$	$1.0\epsilon (= -11.079\epsilon)$
(1,1,-)	161	329	369
(2,2,-)	7	23	22
(3,3,-)	0	1	3
(4,4,-)	0	0	0
(1,1,+)	26	67	86
(2,2,+)	1	6	12
(3,3,+)	0	0	0
(4,4,+)	0	1	0

ここで (N_{+-}, N_{-+}, σ) は与えられた分割面 $S(q_1 = 0)$ を特定の方向から何回横切ったかを表すインデックスである：もしある軌道が最初の交差の際に符号 σ の交差速度 p_1 を有し、その分割面を「正」から「負」の方向へ N_{+-} 回交差し、「負」から「正」の方向へ N_{-+} 回交差した場合は (N_{+-}, N_{-+}, σ) タイプの交差であった、とする。例えば、saddle I において、与えられた分割面を 2 度交差し OCT から CTBP 安定構造から最初交差している場合のインデックスは (1,1,+) となる。表から、CTBP 次安定構造から登ってきたトラジェクトリーは、OCT 最安定構造から登ってきた場合に比べて、その峠を一旦越えたにも関わらず、最初来た安定構造に戻りやすいことが分かる²²。例えば、 $E = 0.1\epsilon$ における $161(1,1,-) \gg 26(1,1,+)$; $E = 0.5\epsilon$ における $329(1,1,-) \gg 67(1,1,+)$ 。なぜ、OCT から登る場合に比べて CTBP から登る“登山者”は峠 $S(q_1 = 0)$ を越えづらいのだろうか？ 従来、如何なる方法を用いても「遷移状態を通過する際の遷移の容易さに対する、このような“登ってくる方向”に依存した違い」を説明することはできなかったが、我々は相空間の反応分割面をある少数自由度空間に投影して“見る”ことによって、この問いに答えることができる。ここでは、元の座標および運動量から成る 2 次元平面 (q_1, q_2) および (q_1, p_1) へエネルギー E における $S(\bar{q}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0)$ を投影してみよう。式で書けば、 (q_i, q_j) の場合、“超曲面” $S(\bar{q}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0)$ を投影した“分布” $\bar{S}(q_j, q_k; E)$ は

²² 構造が同じ置換異性体を繋ぐ saddle II の場合は統計誤差の範囲内で、当然、同じ頻度である。また、“well-saddle-well”トラジェクトリーが相空間上の反応分割面 $S(\bar{q}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0)$ をどのように交差しているかについては文献 [14, 15] を参照のこと。

$$\begin{aligned}
 \bar{S}(q_j, q_k; E) &= \langle \delta[\bar{q}_1(\mathbf{p}', \mathbf{q}')] \delta(q'_j - q_j) \delta(q'_k - q_k) \rangle_E \\
 &= \int_1 dq'_1 dp'_1 \dots \int_N dq'_N dp'_N \\
 &\times \delta[E - H(\mathbf{p}', \mathbf{q}')] \delta[\bar{q}_1(\mathbf{p}', \mathbf{q}')] \delta(q'_j - q_j) \delta(q'_k - q_k),
 \end{aligned}
 \tag{44}$$

と書くことができる²³。 q_1 への投影は“真”の峠 $S(\bar{q}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0)$ が従来の配位空間上に定義される“見掛け”の峠 $S(q_1 = 0)$ からどのくらいずれているかを、また、 p_1 への投影は真の峠の形・分布が如何に鞍点を通過する速さに依存しているかを、把握する上で重要である。ここで、基準座標描像が成立するくらいの活性化障壁“すれすれ”のエネルギー領域では、相空間上の $S(\bar{q}_1 = 0)$ は従来の配位空間上の面 $q_1 = 0$ と一致するはずであることを留意してほしい。

図 8-9 に $S(\bar{q}_1^{2nd}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0)$ を saddle I および saddle II に対して $E=0.1$ および 0.5ϵ の条件下、 (q_1, q_2) 平面に投影した $\bar{S}^{2nd}(q_1, q_2; E)$ を示す。両 saddle に対して、全エネルギー E が増大するに

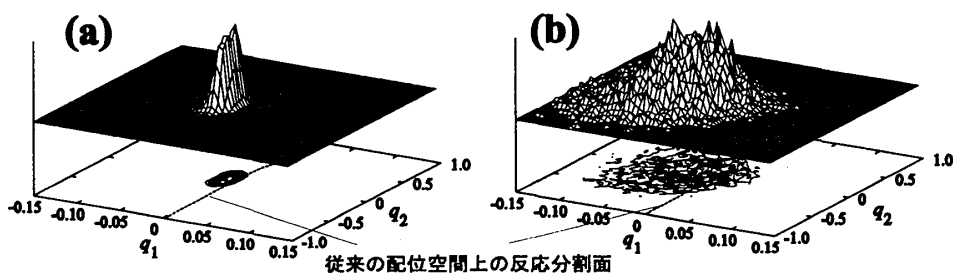


図 8: saddle I における $\bar{S}^{2nd}(q_1, q_2; E)$ 、(a) $E=0.1\epsilon$; (b) $E=0.5\epsilon$

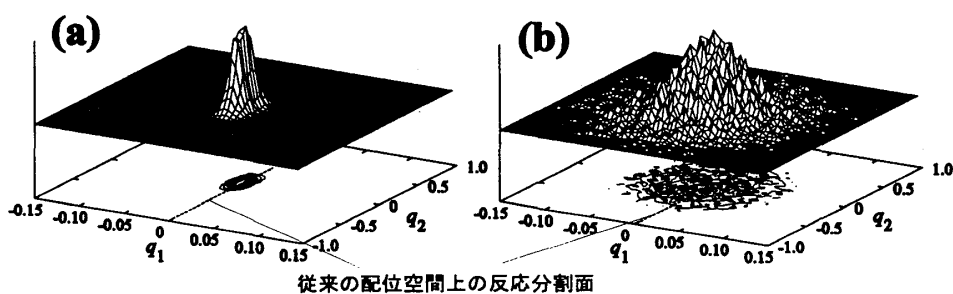


図 9: saddle II における $\bar{S}^{2nd}(q_1, q_2; E)$ 、(a) $E=0.1\epsilon$; (b) $E=0.5\epsilon$

つれて、分布 $\bar{S}^{2nd}(q_1, q_2; E)$ は拡がり、配位空間上の分割面 $S(q_1 = 0)$ から離れた領域へ大きくずれることが分かる。特筆すべき点は、saddle I では相空間上の真の峠 $S(\bar{q}_1^{2nd}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0)$ 、つまり、反応のボトルネックの重心は CTBP 次安定構造側 ($q_1 > 0$) よりも OCT 最安定構造側 ($q_1 < 0$) に存在している点である。 q_1 に対する $S(\bar{q}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0)$ の非対称性が峠 $S(q_1 = 0)$ に対する「登山」

²³ 実際の計算は 10,000 本の“well-saddle-well”トラジェクトリーを用いて、それらが反応分割面 $S(\bar{q}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0)$ を交差した瞬間の座標・運動量情報から頻度分布を作成して算出した [14]。

のルートの違いによる“踏破”の難易度の差」の力学的起源である。つまり図 10 に示すように q_1 に対して、

1. \rightarrow : 系が「負」から「正」へ“見掛け”の峠 $S(q_1 = 0)$ を通過する場合 系は $S(q_1 = 0)$ へほとんど戻り得ない。なぜならば、 $S(q_1 = 0)$ を通過した時点で真の峠 $S(\bar{q}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0)$ が多く分布している領域 ($q_1 < 0$) を通過している為、 $S(q_1 = 0)$ へ戻る“力”が系に働く確率が小さい。
2. \leftarrow : 系が「正」から「負」へ“見掛け”の峠 $S(q_1 = 0)$ を通過する場合 系は $S(q_1 = 0)$ を通過しても、まだ $q_1 < 0$ の領域では真の峠 $S(\bar{q}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0)$ が多く分布している。その為、系が $S(q_1 = 0)$ に戻る確率が高い。この場合、真の峠を通過しきるのに十分な「相空間上の反応方向の入射運動量 $\bar{p}_1(\mathbf{p}(0)\mathbf{q}(0))$ 」を持っていない限り、系は $S(q_1 = 0)$ に必ず戻る。

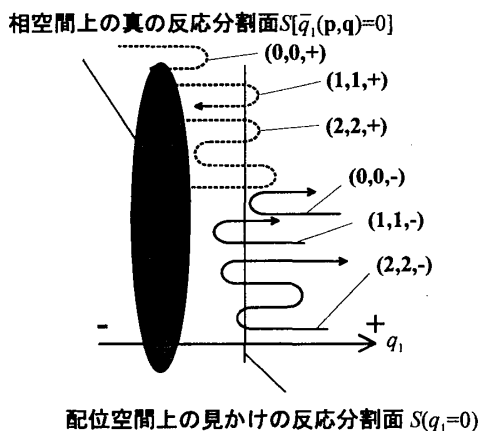


図 10: saddle I の真の峠と見掛けの峠に対する概念図

エネルギーが増大するに従って、“真”の峠 $S(\bar{q}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0)$ が配位空間上の“見掛け”の峠 $S(q_1 = 0)$ から次第に離れた領域へ拡大してゆく様子が観測されたが、特に多自由度系において“真”の峠と“見掛け”の峠の違いを増幅させる全エネルギー以外の重要な物理量はないだろうか？[14]。図

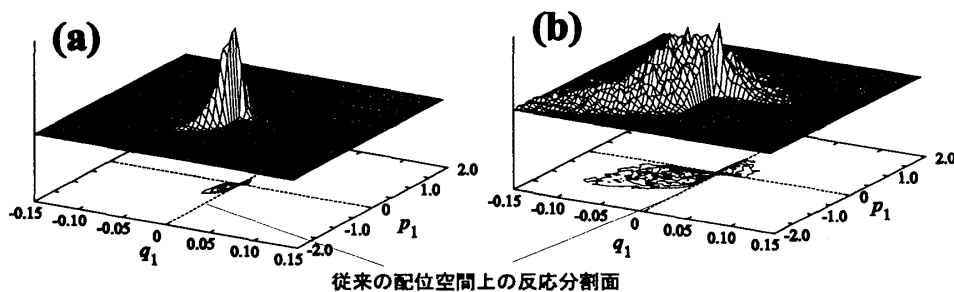


図 11: saddle I における $\bar{S}^{2nd}(q_1, p_1; E)$ 、(a) $E=0.1\epsilon$; (b) $E=0.5\epsilon$

11-12 に、saddle I および saddle II 近傍、 $E = 0.1, 0.5\epsilon$ 条件下、 $S(\bar{q}_1^{2nd}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0)$ を (q_1, p_1) 平面に投影した $\bar{S}^{2nd}(q_1, p_1; E)$ を示す²⁴。いずれの鞍点いずれのエネルギー下においても、“分布”

²⁴ ここでは、10,000 well-saddle-well (i.e., well₁/well₂ → saddle → well₂/well₁) トrajエクトリーの代わりに、

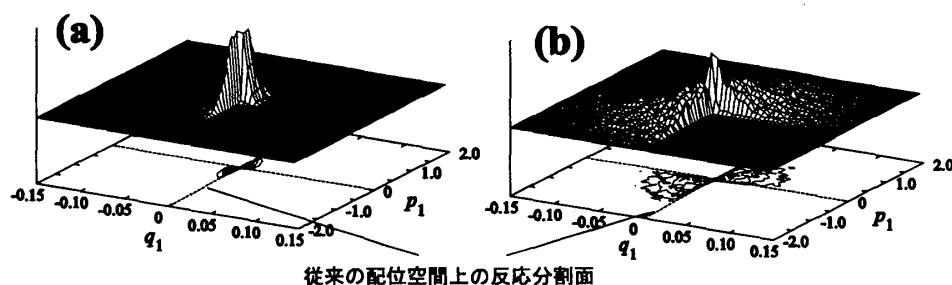


図 12: saddle II における $\bar{S}^{2nd}(q_1, p_1; E)$ 、(a) $E=0.1\epsilon$; (b) $E=0.5\epsilon$

$\bar{S}^{2nd}(q_1, p_1; E)$ に対し q_1 と p_1 の間に正の相関が見られ、遷移状態を通過する速度 p_1 が大きいほど“真”の反応のボトルネック $S(\bar{q}_1^{2nd}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0)$ は $q_1 = 0$ から p_1 の符号によって示される“終状態”の側に多く“分布”している。

更にもう少し詳しく見てみることにしよう。系が各反応分割面 $S(\bar{q}_1^{th}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0)$ に対してインデックス (N_{+-}, N_{-+}, σ) で表される再交差軌道を描くとき、系は反応方向に対してどのような速度で通過しているのだろうか？図 13 は、saddle I に対し $E = 0.1$ および 0.5ϵ の条件下、再交差する軌道だけを抽出し系が分割面 $S(\bar{q}_1^{th}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0)$ ($i = 0, 1, 2$) を交差する瞬間の p_1 の関数としての頻度分布を各インデックスに対して求めたものである。ここでも 0 次の反応分割面 $S(\bar{q}^{0th}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0)$ は配位空間上の $S(q_1 = 0)$ であることに留意されたい。図中、各シンボルは再交差のインデックス (N_{+-}, N_{-+}, σ) を示し、白抜きのシンボルは「反応しなかった」非反応の再交差 (n, n, σ) ($n > 0$) を、黒塗りのシンボルは「反応した」再交差を表している。点線および実線は非反応かつ非交差の軌道 $(0, 0, -)$ および $(0, 0, +)$ の頻度分布である。 $E = 0.1\epsilon$ において、1 次、2 次と次数が増えるに従って、0 次の分割面 $S(q_1 = 0)$ において観測された $(1, 1, -)$ および $(1, 1, +)$ の再交差は、 $(0, 0, -)$ および $(0, 0, +)$ の非交差の軌道として分類され、2 次においてはすべて非反応性の軌道に焼き直されていることが分かる。ここで注目すべき点は、多くの場合、0 次において $(1, 1, -)$ に対する交差速度 $|p_1|$ は $(1, 1, +)$ に対するそれよりも顕著に大きいことである。これは真の峠の位置を反映している。すなわち、CTBP から OCT へ $S(q_1 = 0)$ を交差する $(1, 1, -)$ の場合、系が $S(q_1 = 0)$ を越えるのに十分な運動量 p_1 を持っていて、系は（逆側から交差する $(1, 1, +)$ に比べて）始状態に戻りやすい。換言すれば、それだけ大きな $|p_1|$ を持ち得ることになる。また、1 次においては $S(q_1 = 0)$ に対して観測された $(1, 1, \sigma)$ -再交差軌道の“一部”は $S(\bar{q}^{1st}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0)$ に対する $(0, 0, \sigma)$ に焼き直されるが、その他は非反応の再交差 (n, n, σ) ($n \geq 1$) として残る [14]。このような完全に「非再交差に」焼き直されなかった軌道の多くは（交差の際）比較的小さい $|p_1|$ を有している。

系のエネルギー E が増大すると（図 13（左）を見よ）、再交差トラジェクトリーは（ E の値から予想されるように）より大きな $|p_1|$ を持つようになり、2 次の CPT を用いても、 $S(q_1 = 0)$ に対して観測された再交差軌道すべてを「非再交差に」焼き直すことはできない（しかし、CPT の次数を上げるとこの焼き直しに失敗した軌道の割合は顕著に減少しその軌道の $|p_1|$ もより小さく

$S(q_1 = 0)$ から出発した 20,000 saddle-well (i.e., saddle \rightarrow well₁/well₂) トラジェクトリーを用いて、交差時の q_1, p_1 を記録してその頻度分布から $\bar{S}^{2nd}(q_1, p_1; E)$ を評価した。well-saddle-well トラジェクトリーを用いた場合、 $S(\bar{q}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0)$ の p_1 軸上への投影は、 $\bar{q}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ が時間反転に対して対称であるため、至るところ p_1 および $-p_1$ の両側に本質的に同じである。

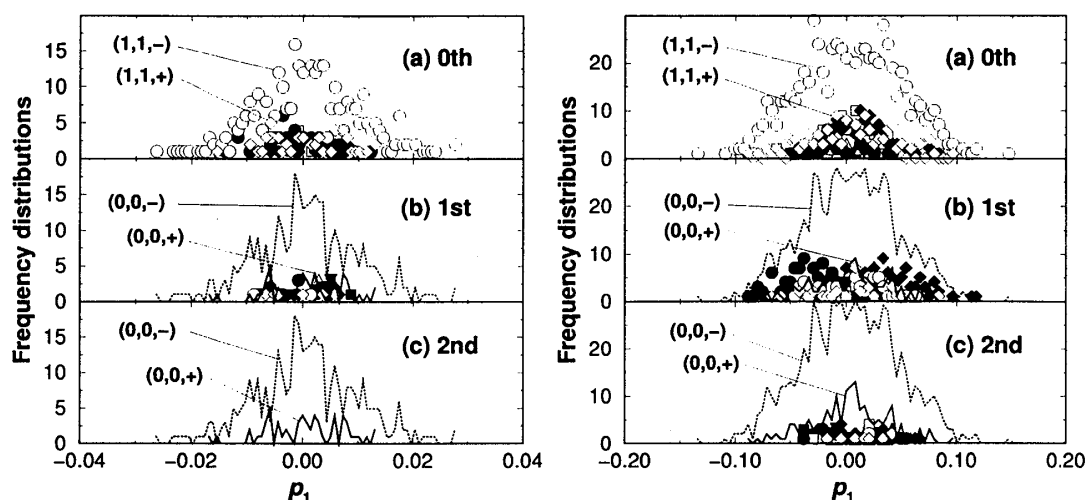


図 13: $S(\bar{q}_1^{\text{th}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0)$ を交差する瞬間の p_1 の関数としての再交差軌道の頻度分布とパターンによる分類 (saddle I) 右: $E=0.1\epsilon$, 左: $E=0.5\epsilon$ 。(a) 0 次、(b) 1 次、および (c) 2 次の $S(\bar{q}_1^{\text{th}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0)$ 点線および実線は非反応かつ非交差の軌道 (0,0,-) および (0,0,+) を表す。また、白抜きのシンボルは非反応の再交差 (n, n, σ) ($n > 0$) を、黒塗りのシンボルは反応のそれを表している: 例えば、(1,1,+): \diamond , (1,1,-): \circ , (1,2,+): filled- \diamond , (2,1,-): filled- \circ , (2,2,+): \triangle , (2,2,-): \square , (2,3,+): filled- \triangle , (3,2,-): filled- \square , (3,4,+): filled- ∇ 。 $S(\bar{q}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0)$ に対する (0,0,-) および (0,0,+) の p_1 は $S(q_1 = 0)$ 交差時の数値を用いた。

なる)。これらの結果は以下の 2 つの可能性を示唆している:

- (1) 遷移状態をゆっくり通過すればするほど、系はポテンシャルエネルギー曲面の非線型性をより顕著に感じる。
- (2) 反応座標 \bar{q}_1 を他の非反応性座標から分離するためには、作用変数 \bar{J}_1 と振動数 $\bar{\omega}_1(\bar{\mathbf{J}})$ の 2 つの運動不変量が (少なくとも局所的に) 要求される。運動不変量が非反応性自由度の空間内に殆んど存在し得ないエネルギー領域においても、少なくとも \bar{J}_1 は遷移状態近傍の局所領域において保存する。一方、 $\bar{\omega}_k(\bar{\mathbf{J}})$ は殆んどの場合は近似的に保存するが、ゆっくりした交差の場合はある種の“断熱近似” [16, 17] が壊れて $\bar{\omega}_k(\bar{\mathbf{J}})$ は大きく変動するようになる。

詳細は文献 [16, 17] を参照されたい。

我々は反応のボトルネックが遷移状態を通過する速度の大きさと向きに従って $S(q_1 = 0)$ から離れた領域に拡大してゆく様相を確認することができたが、全エネルギーに対しての類似の描像が共線型²⁵ $\text{H} + \text{H}_2$, $\text{H} + \text{Cl}_2$, および $\text{F} + \text{H}_2$ 反応に対する 2 自由度ハミルトン系に対する Pechukas らの 1970 年代後半の周期軌道分割面 (periodic orbit dividing surface, PODS) の理論研究 [52] に見ることができる。彼らの手法は遷移状態領域において反応座標に直交する周期軌道が存在し、かつ抽出可能であることを前提にしているが、多自由度系の場合、複雑に絡み合った「非反応性モード間」の非線形結合による非線形共鳴が存在するため、多くの場合遷移状態を交差するダイ

²⁵ 共線型とは 3 原子すべてが一つの軸上に束縛されている反応を指す。

ナミックスは多かれ少なかれカオスである。我々が知る限り、この研究は多自由度系 (Ar_6 は 12 自由度) の反応のボトルネックを“見た”最初の例である。

最後に、反応のボトルネックを“見る”限界を指摘したい。投影“分布” $\bar{S}(q_j, q_k; E)$ は確かに「登るルートに対する峠を越える難易度の違い」を解き明かしたが、同時に真の峠 $S(\bar{q}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0)$ を“見る”ことの限界も示している。文献 [15] に同条件下の $\bar{S}^{1\text{st}}(q_1, q_2; E)$ の図を載せたが、 (q_1, q_2) 平面への $S(\bar{q}_1^{1\text{st}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0)$ および $S(\bar{q}_1^{2\text{nd}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0)$ の投影“分布”は、“反応座標 \bar{q}_1 に沿った反応ダイナミックスが明らかに異なっている”のに、1 次と 2 次で殆んど区別することができない。第一に、「エネルギー、運動量そして座標に複雑に絡み合っている相空間上の分割超曲面を完全に描く、もしくは想像することが可能であろうか？」この問いは「多次元の鞍点交差のダイナミックスの本質を記述するのに十分な少数次元へ縮約可能であろうか？」という普遍的な問いに直結している。

3.3 遷移状態領域の階層的規則性

前章で紹介してきたように、遷移状態近傍、活性化障壁に相当するエネルギー閾値より高いエネルギー領域において「系の種類に依らず普遍的に」少なくとも次の 3 種類の階層構造が存在する。すなわち、

擬規則 (Quasi-Regular) 領域 ほとんどすべての作用が遷移状態近傍において局所的に保存し、遷移ダイナミックスは規則的である。反応系から生成系へ至る「遷移の過程」は運動方程式の解析的な解が存在する力学的決定論に完全に従い、遷移状態に至る運動と遷移状態を離れる運動のあいだの動的相関は非常に強く、遷移の次元性は 1 である ($(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}})$ 相空間上の反応性モード \bar{q}_1 に対応)。配位空間上に定義された反応分割面を横切る見掛けの再交差運動は相空間上の反応分割面 $S(\bar{q}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0)$ を横切る一回通過の非再交差運動に常に焼き直すことができ、その相空間上の反応座標に共役な運動量の絶対値が、“しきい値 ($|\bar{p}_1(0)| > |\omega_1 \bar{q}_1(0)|$)” 以上をもつ軌跡はすべて反応系から遷移状態を越えて生成系へと辿る [18]。ケテンの高振動励起状態の解離反応ダイナミックスにおいて観測されるように、「量子化された階段的な増加」[20] が存在するエネルギー領域はこの擬規則領域に対応する。

中間的なカオス (Intermediate, semi-chaotic) 領域 エネルギーを更に高くすると、ポテンシャルエネルギー面の非線形性を系が強く感じるようになり、強い (準) 共鳴条件に遭遇するため、ほとんどすべての作用はもはや保存しなくなり、遷移は擬規則的なものからカオス的なものに移行する。しかしながら、少なくとも相空間上の反応座標 $\bar{q}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ に沿った運動に対する虚の作用は保存する。これは非反応性モードに対する基準振動数は、複素振動数空間上における虚軸に直交な実軸に帰属されるため、反応性モードがひとつ含まれる場合は如何なるモードの組み合わせを考えても (準) 共鳴条件は満たされないためである：

$$\left| \sum_{k=1}^M {}^{\dagger} n_k \omega_k \right| \geq |\omega_1| > \mathcal{O}(\epsilon^n) \quad (45)$$

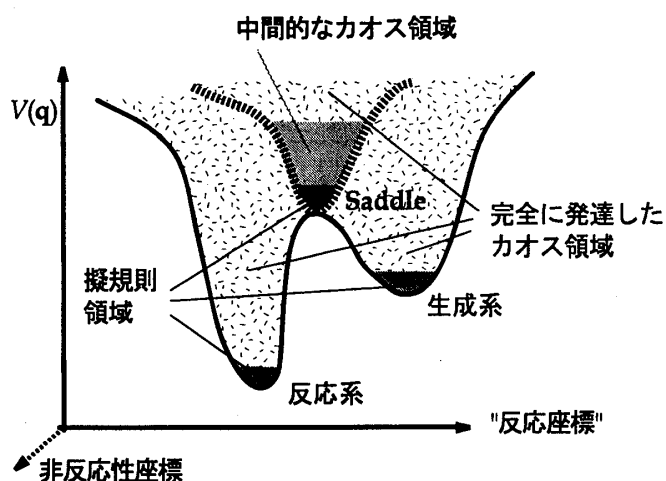


図 14: 遷移状態領域における階層的規則構造

ここで、 Σ^\dagger は双曲型モードを必ずひとつ含めた ($n_1 \neq 0$)、任意の整数 n_k に対する任意の組み合わせを意味する。この領域では、遷移状態に至る運動と遷移状態を離れる運動のあいだの動的相関は弱くなるが（でも零ではない！）遷移の次元性は \bar{q}_1 の一次元を除く $\simeq M - 1$ となる。虚の振動数 $\bar{\omega}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ が、 $\bar{J}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ 同様、遷移過程を通じて近似的に保存する場合、相空間上に定義される反応座標 \bar{q}_1 は強いカオスを呈する非反応性座標から分離され、強いカオス系であるにもかかわらず \bar{q}_1 に沿ったダイナミクスは決定論に従う。すなわち、再交差運動を与えない反応分割面 $S(\bar{q}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0)$ が非常に広いエネルギー領域に渡って抽出可能であることを意味する。このカオスに埋もれた局所的な運動不変量は最大局所リヤプノフ指数の解析では「明らかに」検出できない。ひとつの可能性としては局所リヤプノフスペクトルを見積もる方法であるが、一次元双曲型運動に沿ったリヤプノフ指数は可積分系であるにもかかわらず正値を取る。そもそも局所的なカオスの強さを論じるためには、系が問題とする自由度空間で“ある程度²⁶”有界でなければならない。すなわち、反応自由度に沿った運動の規則性の問題は「局所」リヤプノフ解析の適用外であり、本稿で述べてきたような手法を要する。

完全に発達したカオス (Fully-developed Chaotic) 領域 (“確率論的” 領域) 更にエネルギーが高くなると、 \bar{q}_1 に沿った作用が保存する領域（すなわち、摂動計算の収束半径）が“遷移に要する距離（範囲）”に比べてはるかに小さくなるため、反応系から生成系へ至る遷移の過程は本質的に“確率論的”過程に移行する。この領域では遷移状態に至る運動と遷移状態を離れる運動のあいだに動的相関はなく、遷移の次元性は系を構成する全自由度 M に等しくなる。この領域では運動量空間の情報は反応経路を記述するうえで重要ではなく、再交差運動を与えない反応経路および反応分割面を厳密に定義することは困難になる。

ここで、再び強調したいことは、比較的広範囲なエネルギー領域に渡って、化学反応理論における“非再交差仮説”は、観測者の視点を相空間に移すことによって“仮説”ではなくなることで

²⁶ 安定多様体と不安定多様体が交差し、充分なホモクリニック点を形成する程度。

ある。すなわち、殆どの再交差挙動は観測者の視点に依存するのであって、「再交差運動」によって誘起される分子“摩擦”描像に基づく Kramers-Grote-Hynes 理論は相空間上に展開される遷移状態理論として再解釈することができる。また“摩擦”として振る舞う非反応性自由度（本解説の正の曲率を持つ基準モード）は、「見掛け上」反応の進行を阻害するように振る舞い得るが、実際の遷移はカオスのなかに潜む規則的経路を辿っているのであり、「ものの状態が変わる」ことの“決定性”を問い直す必要がある。これは蛋白質の折れ畳み問題、生物進化のダイナミックスを安易に“確率過程”の集積として取り扱う危険性をも喚起するものである。

これまで遷移状態領域におけるカオスに埋もれた規則的遷移を議論してきたが、どのように、系は反応系から規則的遷移が埋もれている“領域”に侵入してくるのであるのか？反応系の安定停留点から遷移状態領域の不安定停留点を繋ぐ反応経路の途上で必ずポテンシャルエネルギーの2階微分が零になる変曲点を経由することになり、この領域では調和振動子系を零次に仮定したCPTの前提そのものが壊れる。遷移の決定論的特性は一旦“その領域”に侵入した場合は確かに保持されるが、侵入「前」および通過「後」のダイナミックスはまだ手付かずの問題として残っている。これは遷移状態理論および Kramers-Grote-Hynes 理論といった統計的反応論の最後に残った未解決問題、反応系における「部分²⁷」エルゴード性、すなわち、“遷移状態を通過する前に、系は反応系に対応する相空間の部分をエルゴード的に徘徊してそのボトルネックを探し当てるとする局所平衡”、の問題に深く関連している。相空間のトポロジー解析の立場から考えられるひとつの解析方法は、相空間上の反応分割面 $S(\bar{q}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0)$ から反応系へ時間反転の分子動力学計算を行い、「必ず反応系から生成系へ至る軌道」が反応開始前にどのような反応系の相空間の構造を捕えていたかを調べることである。この相空間の“真”の峠において、反応自由度方向に大きい運動量 $\bar{p}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ を持っている軌道の時間反転ダイナミックスは「効率よく反応を促進させる」モード選択性の概念を相空間の構造トポロジーの立場から解明することに対応し[53]、溶媒を分子摩擦と捉える単純描像を越えて新しい反応制御・設計の基礎概念を創出する可能性を大いに秘めている。

4 大自由度系—水や蛋白質の折れ畳みのダイナミックス—の理解へ向けて

これまで、少数多体系を例に、カオスの海に隠れた遷移の力学的決定性を論じてきたが、我々の身の周りの化学反応現象はもっと大自由度であり、系が感じるポテンシャル²⁸ エネルギー面ももっとでこぼこな、起伏の大きい (Rugged) な超多次元曲面である。反応「前」における「部分」エルゴード性に関する“局所平衡仮説”ならびに遷移状態領域の「局所」のダイナミックスに関する“非再交差仮説”に依拠する遷移状態理論[1, 10, 50] および“局所平衡仮説”ならびに（一般化 Langevin 方程式に基づく）“分子摩擦描像”に依拠する Kramers-Grote-Hynes (KGH) 理論[2, 4] は元々このような大多自由度系を対象に開発されてきた²⁹。この章ではこれらの統計的反

²⁷ これは文献[22]に習って、反応系に対応する相空間の部分においてエルゴード性を仮定し、生成系については直接は問われていないことを強調するために「部分」という言葉を用いた。

²⁸ 自由エネルギーで議論する立場もあるが、ここでは、熱および熱浴を予め規定しない力学系の立場を取る。

²⁹ 少数自由度系の単分子化学反応に対しては Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus (RRKM) 理論が提案されていて、これはミクロカノニカルな遷移状態理論に相応する。

応理論が拠所になっている“局所平衡仮説”ならびに“非再交差仮説”が支持されてきた根拠を概説することから始め、大多自由度化学反応系において、従来の統計的反応理論を越えて今何が問われているかを筆者の考えを交えながら述べたい。

4.1 局所平衡および非再交差が仮定できる根拠

狭義には、化学反応は「1種または2種以上の物質がそれ自身あるいは相互の間において原子の組換えを行い（反応し）、もとと異なる他種の物質を生成する変化」（岩波理化学辞典 第3版 (1981)）を指す。「典型的な化学結合の生成・解離を含む」化学反応の活性化障壁はおよそ数 10kcal/mol である。仮にエルゴード性が仮定できる場合、1 自由度当りの平均エネルギー f は全エネルギー E の一定条件の下、 E を総ての自由度の数 n で割った E/n 程度（温度一定条件下では、室温で ~ 0.6 kcal/mol 程度）である。化学反応系の多くは反応「前」と「後」の状態は一樣に強いカオスを呈し³⁰、反応に関わる自由度に活性化障壁以上のエネルギーが集中する確率は極めて小さく、このため、典型的な化学反応系の相空間は反応の「前」と「後」が細いチューブ（=ボトルネック）によって繋がれ、系は反応「前」の相空間の部分領域から、そのボトルネックを探し当てるまでに、「部分」エルゴード性が仮定できる程度に限無く経巡る、と近似できると考えられている。一

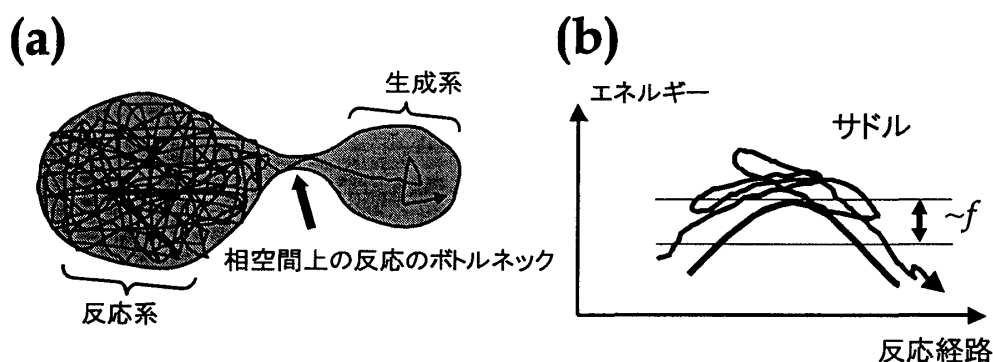


図 15: (a) 化学反応系に典型的な相空間描像, (b) 再交差軌跡の概念図

方、遷移状態理論が基本的前提にしている「ボトルネックを一旦通過した軌跡は、再びそのボトルネックを交差することなく生成系へと至る」非再交差仮説の根拠は、粗く云えば、遷移状態を越えるために反応方向の自由度に一旦蓄積されたエネルギーが散逸して活性化障壁より f 程度下がると、その遷移状態を再び交差する確率が小さいと考えられているためである。つまり、鞍点近傍に非再交差仮説を許すような“分割面”が（原理的には相空間上に）存在し得る（であろう）と考えられ、その反応の「前」と「後」を二分する仮想的な超曲面を「遷移状態」と呼んだ。これら 2 大仮説のうち、その妥当性が反応を記述する反応座標ならびに遷移状態の選択に大きく依存するのは後者の非再交差仮説のほうであり、従ってしばしば非難の対象に挙げられた。KGH 理

³⁰ 実際に反応の「前後」のカオスの強弱を解析した例は少数自由度系以外に殆んどない。ちなみに、（化学結合の生成・解離を含まないが） Ar_3 の異性化反応では、最安定構造付近の反応始状態のダイナミックスは全エネルギーが活性化障壁よりも低い零点振動エネルギーにおいて既に非常に強いカオスを示すことがリヤブノフスペクトル解析から知られている [25]。

論は再交差を反応進行を阻害する“分子摩擦”として捉え（分子摩擦描像は少なくとも Rugged でない PES を有する化学反応系では、多くの場合、反応の進行を見る観測者の視点に依存していることは3章で見てきた通りである）、変分型遷移状態理論 [10, 50] は再交差を極力減らすように反応分割面を反応座標 q_1 に沿って変分的に最適化できる³¹ ものと考えられてきた。

4.2 多遷移・多チャンネルな化学反応ダイナミックス

負の曲率のモードが1つある、第一ランクの鞍点のポテンシャルエネルギーよりも系の全エネルギーが遥かに大きくなると、系はより広いポテンシャルエネルギー曲面の地形・形態を見渡せるようになる。この場合、（負の曲率を持つモードの数が1以上の）より高いランクの鞍点も経巡る可能性が生じ、ひとつの平衡状態から別の平衡状態へ転移する過程は必ずしも両者を繋ぐ通常の峠を通らずに、複数の方向への分岐を伴う（多次元ポテンシャルエネルギー面固有の）“峠”を経由することも充分考える。系を構成するすべての自由度の数だけ分岐の方向がある場合がこの多次元面の“山頂”と見做すことができる。また、通常の峠を交差する場合に限っても高エネルギーの条件下では、遷移のボトルネックが膨張するため、「部分」エルゴード性が成り立つ前に系は遷移してしまい、更には、次のベイスン領域に充分留まることなく、また別の峠を次々と越えてゆく多遷移現象が誘起されるであろう。このように、高エネルギー下の化学反応は多遷移・多チャンネルな「力学的」な過程であって、従来の「統計的」反応理論の範疇を遥かに越えている。このような反応は（有限多体系の）“相転移”や蛋白質の折れ畳みダイナミックスに普遍的に

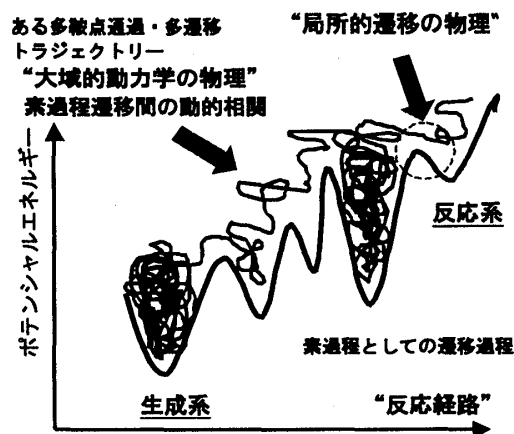


図 16: 多遷移化学反応ダイナミックス

内在しており、そこでは始状態と終状態を二分する反応分割面、すなわち、（単純な意味での）遷移状態概念そのものが問われることになる。また、多遷移現象は「反応の自由度とそれ以外」という描像が時間に対してもはや不変ではなくなるため、反応論の文脈における「部分と全体」の

³¹ 再交差がなくなるように反応系側へ反応分割面を“シフト”させると、峠を越えずに反応しなかった軌跡を再交差軌道（premature recrossing と呼ばれる）と解釈してしまう場合が現れ得るので、それほど賢い方法とはいえない。最近、変分変数として並進に加えて配位空間上での回転も加えた手法が考案された [54, 55, 56]。いずれにしても最適化の結果、なぜそのような分割面に至るのかという物理的根拠は一切問えない。

境界の生成・崩壊のダイナミックスの問題も包含している。この小章では、この挑戦的課題に対する近年の幾つかの試みを紹介しよう。

4.2.1 “相転移” 温度領域における強弱の異なるカオス領域の存在

Nayak らは 13、19、108 個の希ガス原子クラスターならびに 108 個に周期境界条件を加えた “バルク” の固体（類似）相と液体（類似）相のあいだの（擬）相転移現象において、（擬）相転移が観測される “温度³²”、およびその上下の各温度領域の最大リアプノフ指数 λ_{\max} の “分布” のスペクトルを評価した³³。その結果、3 原子系の構造転移における最大局所リアプノフ指数スペクトルの場合 [24] と同様に、いずれの系においても相転移温度以下では固体（類似）相に付随した小さい λ_{\max} 、それ以上では液体（類似）相に付随した大きい λ_{\max} を有する monomodal なピークだけが分布のスペクトルに検出されるのに対し、相転移温度では非常に弱いカオスと強いカオスが共存することを意味する bimodal なピークが観測された [57]。Calvo らが指摘するように、これらのクラスターは “魔法数 (magic number)” のクラスターで他のサイズよりもかなり安定に存在することが知られており、他のサイズでは必ずしも “最大リアプノフ指数” が相転移を検出するうえで良い指標ではなく bimodal は観測されない [58]。これは、実際に測定しているのが最大「局所」リアプノフ指数の分布であり、魔法数ではない有限クラスターでは、それだけより不安定かつ解離して単量体に分割しやすい（換言すれば、それだけ相空間全域を横断・行き来しやすい）ため相空間の「大域」を見てしまうことになり、「局所」に依存するカオスの強弱に関する情報が平均化されてしまうためである。いずれにしても、多遷移・多チャンネルである化学反応系においてもカオスの強弱が異なる領域が共存し弱カオスを呈する領域が「ボトルネック」の役目を果たしている可能性を示唆している。しかしながら、そのボトルネックは配位空間および相空間上の “どこ” に位置しているのだろうか？

4.2.2 多次元配位空間の “細胞” 間の遷移

Ar_7 の擬相転移に対して志田 [59] はポテンシャルエネルギー曲面を安定・不安定停留点を囲む変曲面から構成される “細胞” に分割してどの細胞をどれくらいの頻度で系が通過したかを各（マイクロカノニカルな）温度領域で詳細に調べあげた。その結果、相転移温度領域では（極小エネルギー構造近傍領域の）ベイスンから隣のベイスンに移る際の分水嶺付近のダイナミックスにおいて、（ヘシアン行列の固有値が 2 つおよび 3 つ負になる）ランク 2 ないしランク 3 の細胞を通過する確率が 0.75 で、ランク 1 の通常の遷移状態領域に帰属される細胞に対しては高々 0.1 程度に過ぎないことを突き止めた。また、 Ar_7 では負の固有値が 2 つ以上伴う不安定停留点の数自体、局所安定点や（負の固有値が 1 つの）鞍点に比べてかなり沢山存在し、その数は負の固有値の数が 9 あたりに漸く収束に向かうことも明らかにした。すなわち、相転移現象のような、ランク 1

³² 脚注 6 を参照。

³³ 最大リアプノフ指数は厳密には時間が無限大でのみ評価されるが、彼らは各温度で 5000 ステップ毎に最大局所リアプノフ指数を見積もり 3×10^5 ステップで収束したものとして、いずれの系においてもその時点での値を λ_{\max} として採用した。

の鞍点エネルギーよりもかなり高いエネルギー域の化学反応では異なる2つのベイスンを繋ぐ従来の峠（峠付近も含めて）が反応のボトルネックの役目を全く果たしていない。しかし高エネルギー化学反応におけるボトルネックとはどのようなものであろうか？従来のランク1の遷移状態では、遷移状態領域から出発した軌跡は遷移状態が繋ぐ2つのベイスンのどちらか一方に必ず“下山”する。高エネルギー化学反応においては、2,3の複数方向に分岐を伴う高い不安定停留点領域を頻繁に通過するため、仮に分水嶺が決定されたとしても、分水嶺付近の軌跡はほんの僅かな変位を加えることによって、まったく異なるベイスンへ“下山”するはずである。高塚と世古 [60] は Ar_7 の最安定構造領域と次安定構造領域のあいだの分水嶺近傍の軌跡に対する変位依存性を解析した。すなわち、ひとつの古典軌跡を徐冷することによって、その軌跡がどの麓（局所安定構造）に帰属されるかを決定し、最安定構造から次安定構造へ（その逆も）移り変わる点を分水嶺として抽出し、分水嶺に帰属された相空間の点の近傍にある有限のサイズの摂動をその軌跡に与え、その軌道の辿り着く先の分布を調べた。その結果、分水嶺付近の軌跡に対して比較的大きなサイズの変位を与えても、どちらか一方のベイスンへ帰属され、「2,3の複数方向に分岐を伴う高い不安定停留点領域を包含する分水嶺近傍においても」（反応系と生成系を二分する）反応のボトルネックの役目を果たしていることが示唆された。（ポテンシャルエネルギー曲面上の経路の繋がりもきちんと調べる必要があるが）これは分岐が真にランダムに生起すると仮定しても説明がつくのであろうか？

4.2.3 相空間構造の観点から“解析する”

最も低いランク1の遷移状態よりも遥かに高いエネルギー領域では、系は高ランクの不安定停留点領域を通過するようになる。ランク1以上の高い不安定停留点近傍では、式(45)は必ずしも成立するとは限らず、振動数の虚空間内部での非線形共鳴現象が“ある限られた有限時間のあいだ”誘起され得る。また虚の振動数 $\bar{\omega}_k(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ の絶対値の大きさは如何に系がその自由度方向 $\bar{q}_k(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ へ引き寄せられるかを表す指標となるかもしれない。この場合、複数の虚の振動数モードが相空間上に存在し得たとしても、ひとつの虚の $\bar{\omega}_k(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ の絶対値が相対的に非常に大きければ、「実効的な」非線形共鳴は生起せず、分岐は必ずしもカオスになるとは限らない [61]。この問題は高エネルギー化学反応のボトルネックの相構造に深く関連するとともに、振動数の虚軸上の「有限寿命の」非線形共鳴が誘起する分岐現象という新しい課題を我々に提供している。多遷移現象に関しては、如何に局所平衡が破れ隣接した遷移のあいだに動的相関を残しつつ全体の多遷移ダイナミクスが進行するかが問われる。例えば、遷移が主としてランク1の鞍点領域を経由して生起するとした場合、ひとつの鞍点近傍の相空間上の反応分割面 $S(\bar{q}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0)$ から出発する不変多様体と隣接した鞍点近傍の $S(\bar{q}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0)$ から出発した不変多様体が中間の領域でどのように絡まり合っているかを評価する指標を導入して、非エルゴード性および動的相関を相空間の立場から解析する、ヘテロクリニック軌道のネットワークとしての見方が要求される [62]。

4.3 揺らぎのなかで生起する協同的ダイナミックス

大多自由度系において多遷移・多チャンネルな化学反応過程は普遍的に内在するが、特に運動に付随する特徴的な時間のスケールに階層性が存在する場合は、粗視化されたレベルで協同現象が観測されるケースがある。例えば、 $1/f$ 揺らぎを伴う水のダイナミックスは、ある期間ひとつのベイスンに暫く滞在し別のベイスンへ間欠的に転移するが、水分子の秤動 (liberation) 運動が現れる短い時間スケールでダイナミックスを平均化してやると、その構造転移は数 10 個の水分子の協同的な集団運動から成ることが観測できる [23]。すなわち、粗視化されたスケールでは、大多自由度系においても、遷移のボトルネックが小さく、それが協同的な遷移の源泉となっていると予想される。このように、カオスの強弱は「ダイナミックスの階層」に応じて非一様であり、微視レベルで強いカオスを呈していても、粗視化されたレベルでは弱カオスである場合が多い [63, 64, 65, 66, 67, 68, 69]。

4.3.1 有限サイズ変位のリヤプノフ指数 (Finite Size Liapunov Exponent, FSLE)

近年、こうした粗視化されたスケールにおけるリヤプノフ解析、有限サイズ変位の (最大) リヤプノフ指数 (Finite Size Liapunov Exponent, FSLE)、が Vulpiani ら [63, 64, 65, 66] および柴田と金子³⁴ [67, 68, 69] によって提案された。

通常の (最大) リヤプノフ指数は、ある軌道 $x(t)$ に対して初期時刻に「無限小」の変位 $\delta x(0)$ を与えた場合に、元の軌道からのズレ $\delta x(t)$ が時間と共に指数関数的に増大すると仮定した際の $t \rightarrow \infty$ におけるズレの指数的伸び率 λ を指す。

$$\lambda = \lim_{t \rightarrow \infty} \lim_{\delta x(0) \rightarrow 0} \frac{1}{t} \ln \frac{\delta x(t)}{\delta x(0)} \quad (46)$$

粗視化されたスケールあるいは巨視的スケールで発現する協同運動は、こういった微視レベルでの軌道の無限小近傍を見ている限り、協同性・集団性は検出できない (であろう)。では、粗視化したスケールの揺らぎに比べて充分小さいが、微視的スケールの揺らぎに比べて大きい変位 $\delta \mathcal{X}(0)$ に対する「粗視化されたレベル」における協同運動はどのようにして測ることができるのか？

FSLE はある軌道 $\mathcal{X}(t)$ に対して時刻 $t = 0$ に有限の変位 $\delta \mathcal{X}(0)$ を与えた場合に、ズレ $\delta \mathcal{X}(t)$ がある許容範囲 Δ を越える時間 $T(\delta \mathcal{X}(0), \Delta)$ を評価し、有限変位のリヤプノフ指数に対応する尺度 $\lambda(\delta \mathcal{X}(0), \Delta)$ を

$$\lambda(\delta \mathcal{X}(0), \Delta) \equiv \left\langle \frac{1}{T(\delta \mathcal{X}(0), \Delta)} \right\rangle \ln \frac{\Delta}{\delta \mathcal{X}(0)} \quad (47)$$

と定義する。ここで $\langle \rangle$ は $\delta \mathcal{X}(0)$ に対する集団平均を意味し、 \mathcal{X} は一般に微視変数 x の「何らか」の関数である。 $\lambda(\delta \mathcal{X}(0), \Delta)$ は $\Delta \rightarrow 0$ で従来の微視レベルでの (最大) リヤプノフ指数に漸近する。“相空間の全域に渡って協同運動を呈する $\mathcal{X}(t)$ が抽出できる場合は”、 $\delta \mathcal{X}(0)$ を変数として $\lambda(\delta \mathcal{X}(0), \Delta)$ を描くと、ある $\delta \mathcal{X}(0)$ で $\lambda(\delta \mathcal{X}(0), \Delta)$ に「大」から「小」への階段的転移を

³⁴ 彼らは Collective Liapunov Exponent と呼んでいる。

観測することができる [66]。問題とする系が力学系であれば、 $\delta \mathbf{x}(t)$ に対し $\mathbf{x}(t)$ を構成する j 成分 $\mathbf{x}^{(j)}(t)(= \mathbf{x}(t) + \delta \mathbf{x}^{(j)}(t))$ の時間発展方程式

$$\frac{d(\delta \mathbf{x}^{(j)}(t))}{dt} = \left. \frac{\partial \mathcal{F}(\mathbf{x})}{\partial \mathbf{x}} \right|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}(t)} \cdot \delta \mathbf{x}^{(j)}(t) \quad (48)$$

を導出することができるが、これは時刻 t での $\delta \mathbf{x}^{(j)}$ が「微視レベルで無限小」として扱えるため、各時刻 t における Jacobi 行列 \mathcal{F} を $\mathbf{x}(t)$ 近傍の $\delta \mathbf{x}^{(j)}(t)$ に対する“テーラー展開の1次”で近似することが許されるためである [70]。この場合は最大リヤプノフ指数だけでなく、リヤプノフスペクトルなども算出することができ、相空間全体のおれ畳み・引き延ばしのダイナミックスを論じることができる。しかしながら、FSLE の場合、もはや変位が「微視レベルで無限小」ではないため、 $\delta \mathbf{x}(t)$ に対するこのような式は（一般には）存在しない。このため、粗視化されたスケールにおいて集団運動を発現する座標 $\mathcal{X}(t)$ を「予め設定」し、時刻 $t=0$ に有限の変位 $\delta \mathcal{X}(0)$ を $\mathcal{X}(0)$ に対してランダムに与えた軌跡を多数計算して予測時間 $T(\delta \mathcal{X}(0), \Delta)$ に対する集団平均を取らなければならない。このことが FSLE の現実系への応用を非常に困難なものにしている。また、この手法は運動に付随する特徴的な時間・空間のスケールに階層性が存在し、「スケールの分離」が相空間の全域に渡って“ある程度”一様に成り立ち、かつ粗視化されたスケールで協同運動を呈する \mathcal{X} を予め規定できる場合に威力を発揮するが、現実の大多自由度化学反応系では、仮に“良い $\mathcal{X}(t)$ ”が予め設定できたとしても、粗視化されたスケールにおいても系の動的振る舞いは相空間の「局所」の構造トポロジーに大きく依存するため、微視レベルと粗視化レベルでの「スケールの“一様”分離」の仮定自体が問われる。

4.3.2 埋め込み論 (Embedology)

粗視化されたスケールにおける、規則的なダイナミックスを呈する座標が予測不可能な場合どうすれば良いだろうか？現実の大多自由度化学反応系においてはむしろそのようなケースのほうが圧倒的に多い。また、粗視化されたスケールにおいても、系を構成する自由度の数が増えれば増えるほど、“トラス”が相空間全体に占める割合は急激に減少し、ある特定の自由度にのみ運動不変量を有する低い次元の不変多様体の占める割合が増大すると推測される。特にこのようなケースでは、「どの自由度に沿って FSLE を解析するか」はより本質的であり、(少数次元に規則運動が埋もれているにも関わらず) 場合によってはその規則運動の存在を予兆させる“点の集まり”がリターンマップを描いても現れない状況が充分あり得る。ここでは、Takens の埋め込み定理に基づく埋め込み論 (Embedology) [71] という手法について簡単に触れる。この手法は“観測量 s (一般には、あるひとつの物理量)”の時間発展の履歴 $s(t)$ を遅延座標系と呼ばれる $\{s(t), s(t+\tau), s(t+2\tau), \dots\}$ 座標系に埋め込み、系が (τ に依って規定される) ある粗視化されたスケールで力学的な構造を保有しているならば、解の一意性から軌道が交差することがないという要請から、その規則的力学構造を抽出することを「試みる」発見的 (heuristic) な方法論である³⁵。この場合も、ある程度、

³⁵ 「遅延座標系で展開される (粗視化されたスケールでの) 規則構造が抽出できたとしても、その構造が元の座標系で具体的にどのように記述されるか？」に関しては、一般的な答えは今のところ存在しない。

“見る”物理量を絞り込むセンスが実際には要求されるが、粗視化したスケールで規則的な振る舞いを呈する（であろう）物理量を予めはっきり規定する必要はない。また、規則構造を“見る”上でリターンマップよりも一般性が高く、CPT ならびに FSLE を適用することが実際困難な（蛋白質分子のような）大多自由度系であっても、“適切な物理量選択の条件が満たされれば”、粗視化されたスケールにおける規則構造が抽出可能であり、（例えば、蛋白質の折れ畳み）実験で得られる時系列データに対しても適用することができる。従来の埋め込み論は“一次元”に射影した物理量が相空間のすべての変数情報を一様に包含していることを暗黙理に仮定しているが、現実の大多自由度化学反応系においては、どの自由度ないしはどの物理量に対して埋め込み論を展開するかによって結果が大きく異なる。この場合、粗視化されたスケールで規則的挙動が観測される自由度に非常に弱くカップルしている量を見ても、有益な情報は得られないことが容易に想像されよう。換言すれば、“複数の観測量に基づく”多次元埋め込み論が求められる。³⁶

4.3.3 協同運動を呈する座標を相空間に見い出せるか

速い運動と遅い運動に対する「時間スケールの分離」が“ある程度”成立し、ポテンシャルエネルギー地形・形態が「障壁越え」類似のトポロジ的性質を有する場合は、粗視化した近似ハミルトニアン

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \rightarrow H_{CG}(\mathbf{P}(\mathbf{p}), \mathbf{Q}(\mathbf{q})) \quad (49)$$

を構築して、その $H_{CG}(\mathbf{P}, \mathbf{Q})$ に対して本解説の LCPT の方法論を適用することが有効であろう。この場合にあっても、「元のハミルトニアン $H(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ による動力学シミュレーションに沿って」 $\bar{P}_1(\mathbf{P}(\mathbf{p}), \mathbf{Q}(\mathbf{q}))$ および $\bar{Q}_1(\mathbf{P}(\mathbf{p}), \mathbf{Q}(\mathbf{q}))$ から成る相空間上の作用を解析することによって、粗視化されたレベルにおける構造転移ダイナミックスの規則性・協同性を相空間の構造トポロジーの観点に立って論じることができる。粗視化されたレベルでの規則性・協同性を解明するこのような理論的枠組みを開発することは、“非再交差仮説”に依拠する遷移状態理論 [1, 10, 50] と“分子摩擦描像”に依拠する Kramers-Grote-Hynes(KGH) 理論 [4] を、“より一般的な”「Rugged なポテンシャルエネルギー曲面を伴う」大多自由度系をも含めて“統一”するための必要不可欠な重要課題である [72]。

ここで重要なことは系を記述する種々の運動に付随する特徴的な時間スケールが多重に階層的に分布し、異なる準安定状態を生々流転のごとく経巡る化学反応系では、“粗視化された時間・空間スケールから眺めても”、相空間全域に渡るトラスのような擬規則構造はあまり期待できないことである。すなわち、大峰らの研究に見られるようにダイナミックスは（Rugged な）ポテンシャルエネルギー面の場所場所で違った“様相”を呈するように、ダイナミックスの「局所性（locality）³⁷」の理解が重要となり、そこでは、有限サイズの「局所」リヤブノフ解析、「局所」多次元埋め込み論³⁸ のような、ある意味、ダイナミックスを予め“平均化”してしまうのではな

³⁶ 現在、この手法を蛋白質の折れ畳みダイナミックスに適用し単純な拡散描像を越えた非線型解析を行っている。

³⁷ ここでいう局所性とは必ずしも配位空間上での個々の場所を指す必要はなく、限定された幾つかの自由度空間でも良く、もっと一般的な意味合いをもつ。

³⁸ この手法は力学系固有の解の一意性に基づいているため、ひとつの時系列もしくはひとつの軌道が相空間全域（よ

く、(時空の階層性を考慮にいった)異なる“顔”をもつ「局所」のダイナミックス、その「局所の繋がりのネットワーク」、更には(生体系における化学反応ダイナミックスを理解する上で一番重要な)「時空の階層性を貫くマクロとミクロの関係性」がどのようにダイナミックス全体を構築しているのかという見方が大多自由度化学反応系のダイナミックスを理解する上で求められている。[73]

5 将来への展望 —「変わること」の根幹を問う—

5.1 部分と全体 —分子の社会学—

従来のあらゆるすべての化学反応理論は、化学反応の全プロセスに渡って、(系以外の)「環境」は系をエネルギー励起するための熱浴でしかなく、反応という文脈に於ける「部分と全体」が同定可能であり、かつそれが時間に対して不変であることを暗黙裡に仮定している。例えば、水中におけるプロトン輸送[74]という反応がある。これは酸化還元反応の基本であり殆どどの高校の「化学」の教科書に載っているが、これを記述する一般的な理論は未だ存在しない。この反応に於いては(プロトンを保持した水分子が古典的に拡散する)イオン拡散移動、(ふたつの異なる水分子の間をひとつのプロトンが「化学結合の切断生成を伴う」化学反応を介して移動する)個別的移動反応、そして(水分子が作る水素結合ネットワークに沿って複数のプロトンが化学反応を介して協同的に移動する)多体的な複数移動反応が空間的および時間的に互いに複雑に絡み合っていると考えられ、系と環境の間に一義的な境界がなく、その境界が自律的に生成崩壊を繰り返しながら反応が進行する。生物・生体系における極めて顕著な効率の良い反応特異性を理解する為には、“確率的な遭遇/反応”という概念を越えて、如何に分子が相手分子を選択的に“認識”し、如何に分子ミクロ情報を保持・伝達し、マクロな現象を構築しているのかを考える必要がある。その様相は“反応する系”とそれ以外の環境(=すなわち「反応論の文脈に於ける部分と全体」)が予め規定された不変なものではなく、(部分的に)その境界を自律的に生成する柔軟な機構を分子レベルの階層に於いて既に内在しているものと推測される。こうした描像はまさに人間社会に於ける「協調的」情報処理・伝達の機能的集積が大域的な社会の挙動を組み立てていることを彷彿させる。カオスの海のなかに埋もれている決定論的な規則的経路は化学反応という文脈に於ける「部分と全体」の正確な理解を行う上で重要な第一歩であり、その先には「部分と全体」の不可分性、自律的境界の生成崩壊のダイナミズムという分子の「社会学」が新世紀の研究対象[75]として待ち構えている。

り一般的には問題とする相空間の局所領域)を、ある程度“再帰的に”経巡らなければならない。すなわち、その局所領域を一度しか経由しない場合は、誤り最近傍点(False Nearest Neighbors, FNN)の判定による次元決定方法自身意味を失う。反面、予め集団運動を呈する座標を規定しなければならない有限サイズの「局所」リヤプノフ解析は、再帰的遍歴の必要性がなく、両者を相補的に“繋げる”ことがとるべき方向であろう。

5.2 化学反応の立場から見た生物進化

生体系の反応現象の多くは、複雑ななかに特異性、すなわち、選択性・機能性を保有していて、その特異性が生命現象の豊かさの源泉となっている。その生体系のもつ特異性は定序配列高分子によって保持され、次世代へ化学的相互作用を通じて継承される。そのようなアミノ酸配列の決まった高分子が生成される過程においても、熱揺らぎのなかに埋没しない、極めて顕著な規則性・選択性が要求されるべきであり、生物起源の基本問題はそうした定序配列巨大分子が無秩序状態から如何に生成され得、また、なぜその進化は一方向的であったのかという問いに尽きる。この自然科学における最も重要なが漠然とした生物過程の問題に対し、物理数学的モデルによる挑戦的探求が（例えば、アイゲンらにより）行われてきたが、進化・発生の「原理的可能性」を追求し得たが、その系が感じる大域的な多次元エネルギー面の様相、更にはその系を実際に構成している”もの”の詳細な情報まで踏み込んで、系固有の特異性および進化・発生の動的発現機構を追求し得るまでには到っていない。特に生物系では時間的かつ空間的に複雑に絡んだ多様な運動形態、すなわち、熱的なランダム過程と非平衡的な協同運動、のなかに高度な特異性が存在していて、その動的発現過程（＝進化・発生）は少数次元に縮約されたモデルでは説明し切れない本質的に多次元的な現象を多く含んでいるのではないだろうか。

従来、一般に強い非調和性を有する非可積分系であるにも関わらず、平衡状態近傍の記述はかなり粗い調和振動子近似（つまり一次元的描像）をしても概ね問題にはならず³⁹、多数の構成要素の集まりの成す反応現象は「確率的に出会って確率的に反応する」といった素過程の集積として捉えられてきた。しかしながら、生物・生体系では時間的かつ空間的に複雑に絡んだ多様な運動形態のなかに、極めて高度かつ精緻な「ミクロレベルでの」情報処理・保持・伝達といった特異性が存在し、環境の非平衡性と系の構造変化がスケールの階層を越えて動的に結合する本質的に多次元的なプロセスである場合が多く、状態変化の相空間は反応論の文脈において非一様である可能性が大きい。そして、良く知られているモード選択性（＝ある特定のモードを励起すると反応が進行しやすいが、他のモードはあまり反応に関与しないという性質）の問題も実はこういった相空間構造の非一様性に深く関わり合っている。それゆえ、その遷移を記述する変数の次元の縮約・粗視化はまったく非自明で、高度な特異性を発現する進化・発生の機構を探るモデルを提出する場合においても、次元性の問題を軽視してはいけなはずである。

実はこのような進化・発生の問題は無生物系においても見られる。例えば「現存する蛋白質が高エネルギー状態から天然構造へ非常に効率的に緩和する経路を辿るのはなぜか」という蛋白質の折れ畳問題は、生物進化に対する物理数学的モデルに取って代わる強固な力学モデルに対応している。「数え切れないほどの膨大な数の極小エネルギー構造、それらを繋ぐ遷移状態（鞍点）、...のなかから、なぜ唯一の天然構造へ辿り得るのか？」というテーゼは、数十個の原子や分子の集まり（クラスター）の構造転移（例えば、K.D. Ball, R.S. Berry, R.E. Kunz, F.-Y. Li, A. Proykova, D.J. Wales, *Science* **271**, 963 (1996)) や水の結晶化などにも共通する未解決問題であり、本質的に非線形非平衡現象である。最近、Cambridge 大学の Wales ら (D.J. Wales, M.A. Miller, T.R.

³⁹ 逆説的だが、これは平衡状態”近傍”の相空間は一様にカオスの海で塗りつくされていると想定されるため。

Walsh, *Nature* **394**, 758 (1998)) が詳細に原子・分子クラスター群の大域的なポテンシャルエネルギーの形態を系統的に調べあげた。その結果、蛋白質の折れ畳みに対し唱えられているような、最安定構造に向かって Funnel 型⁴⁰ のポテンシャルエネルギー面を有する系が「構成粒子間の相互作用が強くお互いに強く束縛しあっている場合」に多く観測されるが、最安定構造と次安定構造のポテンシャルエネルギー差がほとんど無く、各々局所的に Funnel 型の地形を有する系も有意に存在し得、かつ Funnel の窄まり度合の緩い次安定構造のほうへ系は選択的に構造転移を起こし得ることを解明した。これは、生物進化（＝現存する蛋白質の構造発生）の過程にも（無数ではないが）複数の天然構造になり得る候補が存在し得、必ずしも系は天然構造として最安定構造を選択していないことを示唆するものといえる。仮に生命の営みに必要なすべての現象が熱的なランダム過程だけから成り立っているとすると、Levinthal のパラドックスから推測されるように、恐らく生命は未だに宇宙に存在していなかったのではないだろうか。すなわち、生物起源・進化の一方向性の問題は、最終的には、なぜ自然界に不可逆性が出現し得るのかという問題に辿りつくが、その不可逆現象には熱力学第 2 法則が主張する“不可逆性”のなかに「単純な熱的ランダム過程では説明できない」ある種の協同的な現象が内在されているはずである。その様相は、本解説を通じて見てきたように強いカオス系であるにも関わらず、平衡構造のあいだを渡り歩く間欠的遷移は決定論的に決められているように、何らかの非確率論的な機構がその大域的な運動のなかにも隠されているように思われる。

6 謝辞

本解説で紹介した研究の大部分は著者が京都の（財）基礎化学研究所に所属していたとき、ならびにシカゴ大学 R. Stephen Berry 氏のもとへ留学していたときにおこなったものです。シカゴ大学への長期留学が決まった際に「シカゴでは（途中で“首”にならないように）“ボロ”を出すなよ」と暖かく励まし続けて下さった京都での指導教官であった故福井謙一氏、最初の共同研究者であった現名古屋大学人間情報研究科の長岡正隆氏、「正準変換摂動理論が与える座標描像」を最初に教えてくれた現早稲田大学理工学部の田崎秀一氏、そして「湯水のごとくアイデアが日々湧いてくる」ここ数年来の共同研究者である Berry 氏に深く感謝します。また、いつも有益な議論をしてくれる現奈良女子大学理学部戸田幹人氏、神戸大学理学部郡司ベギオ幸夫氏、名古屋大学理学部大峰巖氏にもこの場をお借りして感謝します。各氏との議論を通じて得られたダイナミックスに対する新しい見方・捉え方を一部断りなしに引用させて頂きました。最後に、フランス留学中に査読に当たって、分かりにくい箇所等を親切に指摘して下さいた基礎物理学研究所関本謙氏に感謝します。本研究は National Science Foundation、学術振興会 (JSPS)、文部省科学研究費基盤 (C)、ならびに特定領域 (A)「分子物理化学」等の財政支援を受けており併せてここに感謝の意を表します。

⁴⁰ 醤油などに使う漏斗のように口（＝最安定構造）に向かって漏斗の面が窄（すぼ）まっている。

7 おまけ：学生 Y さんとのある夏の日の会話

Y：「複雑系の多体化学⁴¹」を研究されていると伺っているんですけど、わかり易いいうと、いったいどのようなことをやっているのですか？そもそも僕はあの暗記第一の体質が大嫌いで、化学という言葉聞いてだけで嫌気がさすのですが。

K：それは僕も同じだね。僕も暗記は大の苦手だから。化学の大きな特徴のひとつは世の中に元素の数はただか全部で 100 個程度しかないというのに、その元素の組み合わせから成る分子は一千万種以上あるともいわれていて、その分子ひとつひとつが豊かな個性を持っているということだと思う。けど、それは各々の個性を個別に頭に覚え（＝暗記）れば分かるというものでは決してなくて、なぜそのような個性が生まれるのかという疑問に統一的に答えられなければ、分かったことにはならないと思うんだ。

Y：じゃ、その分子のもつ豊かな個性を統一的に理解しようとしているんですか？

K：近いけれどちょっと違うんだ。分子がその個性を発揮する舞台のほとんどは、普通はひとり（＝単体）ではなくて溶液とか巨大な生体分子系だとか、いろいろな個性を持った分子が舞（ひし）めき合っている複雑な多体系のなかなんだ。化学のもうひとつの大きな特徴は分子がぐちゃぐちゃ混じり合っていて、お互いばらばらに動いているようなんだけど、全体としてはなにか特異的な性格、つまり、反応や化学現象の選択性・機能性を有していて、その特異性が生体系などにおいて非常に重要な役割を演じているという点なんだ。生命の営みに重要な自然界のほとんどすべての化学現象では、そういった時間的かつ空間的に複雑に絡んだ運動形態が混在していて、そこに内在する「熱的なランダム過程」と「非平衡的な協同運動」は、分子のもつ豊かな個性に優るとも劣らない、複雑かつ多種多様な動力学を我々に呈示してくれる。その現象は非線形かつ多次元であって、多かれ少なかれカオスなんだけど、カオスの強さは相空間のなかで決して一様ではなくて、なにか弱いカオス（＝規則性）が埋もれていて、そいつが系の大域的運動の様相を決定している。では、その規則性とはいったいなんだろう、大域的な運動を行うとき系はどういう多次元エネルギー曲面の特性を”見て”いるのだろうか、ということ原子・分子クラスター、溶液や生体分子といった複雑化学系を対象に研究しているんだ。

Y：う～ん。でも、個々の分子の個性をまず理解していなければ、その集団挙動も分からないのではないのでしょうか？

K：うん。人が自然を理解する方法は個から全体、全体から個へ 2 通りの道筋があると思うんだ。恐らく、どちらかひとつでは不完全で両方の見方が相補的に作用しあって初めて自然現象を理解できる。「化学」の場合、個、つまり原子・分子の性格を解明しようとする方向は「（物理の授業で習ったと思うけれど）多粒子系の Schrödinger 方程式を如何にして近似して精度高い計算モデルを抽出するか」というもので、こいつは単に近似精度を上げれば良いという問題ではなく、化学物質の構造成・反応性を決定付けている「主要因子」を如何に捉えるかというもののんだけど、この分野においては、20 世紀かなりの数の自然科学者・理論化学者（日本ではノーベル化学賞を受賞された福井謙一先生が有名）が精力的に研究してきたお陰で、そういった「個」の性格が統一的にだいたい理解されるようになってきた。”これから”は溶液・生体系において「熱的なランダム過程」と「非平衡的な協同運動」がどのように化学現象に関わりあっているのか、如何に情報を縮約して大事な核をなす部分もしくは全体を記述するか等を考える「複雑系の多体化学」の時代になる。ひとつ例を言えば、化学現象を多次元力学系として捉え、位相空間のどのような部位において局所平衡が成立し得、更には局所平衡間の遷移がどのような機構で生じるのか等を力学系カオスの諸手法・概念を用いて研究するとともに、凝縮系を構成する原子／分子の持つミクロ物性が如何にそれらのマクロな動力学物性を支配し、かつ制御・予測し得るか等を研究することが大事になってくるんだ。

Y：う～ん。漠然と分かったような気がします。具体例をひとつ挙げてくれるともう少し分かり易いと思うのですが。

K：例えば、酸化還元反応のもっとも身近な例に水のなかで生じるプロトン移動反応というのがある。式で書くと、 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ というものなんだけど、実験自体は歴史があって、19 世紀後半から行われているんだけど、その式の右辺が”何を意味しているのか”、実は理論的にはほとんど分かっていない。これは、どうゆうことかという、普通、溶液のなかの反応は、どこからどこま

⁴¹ 「多体化学 (Many-Body Chemistry)」は大峰巖氏によって使われ始めた言葉。氏はこの言葉を理論化学の主流が電子状態計算一色であったかなり以前から好んで用いられている。

での分子が反応する系 (= 反応系) であって、どこからが反応系以外の溶媒、つまり熱浴、であるかが、大体分かっている。そのため、理論的な枠組みを構成し易い。しかし、この水のなかのプロトン移動という反応はとても困ったやつで、プロトン H^+ を保持した水分子 (例えば H_3O^+) が古典的に拡散するイオン拡散移動、ふたつの異なる水分子の間をひとつのプロトンが (化学結合の切断生成を伴う) 化学反応を介して移動する個別的移動反応、そして水分子が作る水素結合のネットワークに沿って複数のプロトンが化学反応を介して協同的に移動する多体的な複数移動反応が互いに複雑に絡み合っていると考えられているんだ。そこでは、反応系と溶媒系の境界がダイナミカルに変化してしまい、水分子はあるときは周囲分子とお互い協力してプロトンの授受に一役買うけれど、またあるときは単に遠くから眺めていたり (クーロン相互作用している) する。まさに、分子の協同現象と反応の関わり、つまり分子の「社会学」、といったみじかきことを真剣に考えないといけなくなってくる。そのためには従来の孤立系での電子状態理論プラス統計力学的なアプローチでは駄目で、ミクロ物性の特性・個性を大事にしながら、非平衡統計力学や非線形力学といった動力学的な見方、ここでいう複雑系の多体化学、が重要になってくるんだ。

他にも「複雑系の多体化学」が重要になってくる例として、「物質がなぜ凍るのか」といった日常われわれが経験している現象がある。分子ひとつひとつがごちゃごちゃ勝手気ままに動いていたのでは「凍る経路」を見つけるためには宇宙の年齢ほどの時間待っていても、なかなか凍ってくれないという推論があって、そこでも、分子がごちゃごちゃ集まっていて、確かに「熱的に」ごちゃごちゃ動いているんだけど、100%「熱的に」ごちゃごちゃランダムに動いているのではなくて、どこか大域的には規則的な運動をしているはずなんだ。つまり、自然が如何にして効率的に「凍る経路」を見つけ出しているのかを理解しなくては「凍る」ことを理解したことにならない。そこでも、分子の個々の物性だけを理解しただけでは、答えは見つからない。「全体性」と「個性」の接点を探る必要がある。

Y: だいぶ分かった気がします。例えば、僕たちが人間個々の性格や行いを理解するだけでは経済 (例えば、為替相場) のダイナミックスが分からないというようなものに似ていますね。

K: うん。そうかもしれないね。確かに投資をするのは人間個人だから、最終的には人間性とか人間のこことはなにかが問われたりするのかもしれないけれど、あるときはばらばらに投資や株の売買などの経済活動すると思えば、またあるときには大域的な活動をしたりと、そういった経済の力学も必ずしも個別→全体という還元論的なアプローチだけでは理解できないと思うんだけど違うかな。そこらへんが僕が分子の「社会学」と呼ぶ所以なんだけどもね。

Y: でも、なぜ多体「化学」なんですか? 今の話だったら、化学以外でも良い訳ですよ。

K: それは非常によい質問だね (^^)。さっき、マクロとミクロのあいだの相補的な橋渡しをして、初めて自然を理解できるという話をしたけれど、その典型的な自然現象が「化学」に多いんだ。ここでは、生体内化学反応や生物系における情報伝達など「生物」も含意するんだけどね。素粒子物理などは物を構成している最終単位は何かを追求する。熱力学は素粒子はおろか原子や分子のもつミクロな個性などは忘れて、 10^{23} という天文学的な数の自由度を温度、圧力、体積などのような数個の自由度へ縮約し、ものの全体性を取り扱う。確かに、熱力学を扱ううえで、個々の原子や分子、更にはそれらを構成している究極粒子の性質まで踏み込まなくてもよさそう。経済のダイナミックスを理解するうえでも、例えば、日本の国家予算額ほどの資本を個人ベースで保有しない限り、人間個々の個性があまり重要になるとも想像しづらい。つまり、還元論的な解剖学と全体性を考察する骨格学はうまいこと棲み分けている (ように思える)。では、化学はどうだろうか? ということになる。

Y: 気体のなかで起きる化学変化ならば、密度が小さく各構成粒子間の距離が長いので孤立しているとして扱えるように思えます。つまり解剖学だけで充分な気がします。固体中の場合、気体ほど単純ではないけれど、原子分子が密に詰まって規則的に配列しているのだから、マクロといっても規則的に配列された場+αを用意したらよいのでは? でも、液体だとか生体高分子とかになると、ごちゃごちゃ蠢いているなかでのミクロ現象だから、一概に云えない気がします。

K: 非常に良い点をついている。まさにそうなんだ。化学現象の多くは、ミクロレベルでの化学変化、例えば、化学反応、構造変化といったもの、が溶液系・生体高分子系といったごちゃごちゃしている、マクロ系のなかで生起している。つまり、単純にミクロとマクロを分けて考察するのが難しい。換言すれば、力学的決定性と統計性の中間領域がどうなっているか? エネルギーの散逸機構やそもそも熱浴とは分子レベルから見るといったいなんなのか? をまじめに取り組まないといけな。また、Y君が「一概に云えない」といった表現は非常に重要で、つまり、どういう場合、ミクロ→マクロ

の階層構造を分離して考えられるのか？考えられないのか？を（原子分子の）ミクロ物性・個別性に遡って理解することも「複雑系の多体化学」の責務なんだ。例えば、自然界に存在する蛋白質の構造は、まとまった、ある特別なアミノ酸部位が安定化すれば良いというわけではなく、辻褄が合う（self consistent）ように蛋白質全体の部位が安定化しないといけない、つまり勝手気ままに各部位が安定化するのではなく、系全体の（力学的な）フラストレーションが最小化されるように構造が決定されている。つまり、部分と全体を切り離して考えられない典型例なんだ。

... (省略) ...

このように、揺らぎを伴うメソスコピックな散逸力学レベルでの非平衡性とミクロな可逆力学レベルでの反応・構造変化が動的に結合する「複雑系の多体化学」は、協同的な大域的運動とミクロな個々の現象（例えば、反応素過程）の繋がり・蓄積がどのように作用しあい、カオスの海のなかで反応の「選択性」・「機能性」といった化学現象の特異性をどのように保持・発現しているのかを探る格好の舞台をわれわれに提供しているわけなんだ。⁴²

8 参考文献

- [1] S. Glasstone, K.J. Laidler, and H. Eyring, (1941) The Theory of Rate Processes, New York, McGraw-Hill. 邦訳に絶対反応速度論（上・下）長谷川繁夫、平井西夫、後藤春雄訳（吉岡書店、1964）
- [2] H.A. Kramers, Physica 7(1940)284.
- [3] 化学反応論、笛野 高之 著（朝倉書店、1975）：日本の研究者に依って書かれた化学反応理論に関する数少ない貴重な良書であるが、残念ながら絶版。
- [4] J.T. Hynes, (1985) in Theory of Chemical Reaction Dynamics ed. Baer, M. (CRC, Boca Raton, FL), 171-234.
- [5] 化学動力学、Francisco and Hase 著、佐藤 伸訳（東京化学同人、1995）
- [6] E. Wigner, J. Chem. Phys. 5(1938)720.
- [7] O.K. Rice and H.C. Ramsperger, J. Am. Chem. Soc. 50(1928)617.
- [8] L.S. Kassel, J. Phys. Chem. 32(1928)1065.
- [9] R.A. Marcus, J. Chem. Phys. 20(1952)359.
- [10] J.C. Keck, Adv. Chem. Phys. 13(1967) 85.
- [11] T. Komatsuzaki and M. Nagaoka, J. Chem. Phys. 105(1996)10838.
- [12] T. Komatsuzaki and M. Nagaoka, Chem. Phys. Lett. 265(1997)91.

⁴² この文章は <http://www.planet.kobe-u.ac.jp/~tamiki/index2.shtml> に載せてある資料の一部抜粋ですが、戸田幹人氏が本解説のなかで紹介するべきだと勧めてくださったので添付しました。

- [13] T. Komatsuzaki and R.S. Berry, J. Chem. Phys. **105**(1999)10838.
- [14] T. Komatsuzaki and R.S. Berry, Phys. Chem. Chem. Phys. **1**(1999)1387.
- [15] T. Komatsuzaki and R.S. Berry, J. Mol. Struct.(Theochem) **506**(2000)55.
- [16] T. Komatsuzaki and R.S. Berry, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, submitted for publication.
- [17] T. Komatsuzaki and R.S. Berry, J. Chem. Phys. submitted for publication.
- [18] T. Komatsuzaki and R.S. Berry, Phys. Rev. Lett. prepared for publication.
- [19] R. A. Marcus, Science **256**(1992)1523.
- [20] E. R. Lovejoy, S. K. Kim and C. B. Moore, Science **256**(1992)1541.
- [21] K. Yamanouchi, N. Ikeda, S. Tsuchiya, D.M. Jonas, J.K. Lundberg, G.W. Adamson and R.W. Field, J. Chem. Phys. **95**(1991)6330.
- [22] 戸田幹人「化学反応の動力学とカオス」物性研究,9月号(2000)597.
- [23] I. Ohmine, J. Phys. Chem. **99**(1995)6767; I. Ohmine and S. Saito, Acc. Chem. Res. **32**(1999)741.
- [24] C. Amitrano and R. S. Berry, Phys. Rev. Lett. **68**(1992)729; Phys. Rev. E **47**(1993)3158.
- [25] T. L. Beck, D. M. Leitner, and R. S. Berry, J. Chem. Phys. **89**(1988)1681.
- [26] R. J. Hinde and R. S. Berry, J. Chem. Phys. **99**(1993)2942.
- [27] R. S. Berry, Chem. Rev. **93**(1993)237.
- [28] R. S. Berry, Int. J. Quantum. Chem. **58**(1996)657.
- [29] A. J. Lichtenberg and M. A. Lieberman, *Regular and Chaotic Dynamics 2nd Ed.* (Springer-Verlag, New York, 1992).
- [30] 現代の物理学 1 「力学」、大貫義郎・吉田春夫著 第II部 (岩波講座,1994)
- [31] T. Komatsuzaki and I. Ohmine, Mol. Simul. **16**(1996)321.
- [32] W. H. Miller, Faraday Discussions Chem. Soc. **62**(1977)40.
- [33] T. Seideman and W. H. Miller, J. Chem. Phys. **95**(1991)1768.
- [34] R. Hernandez and W. H. Miller, Chem. Phys. Lett. **214**(1993)129.
- [35] G. Hori, Pub. Astro. Soc. Japan **18**(1966)287.

- [36] G. Hori, Pub. Astro. Soc. Japan **19**(1967)229.
- [37] A. Deprit, Celest. Mech., **1**(1969)12.
- [38] A. J. Dragt and J. M. Finn, J. Math. Phys. **17**(1976)2215; **20**(1979)2649.
- [39] J. R. Cary, Phys. Rep. **79**(1981)130.
- [40] L. E. Fried and G. S. Ezra, J. Chem. Phys. **86**(1987)6270.
- [41] L. E. Fried and G. S. Ezra, Comp. Phys. Comm., **51**(1988)103.
- [42] L. E. Fried and G. S. Ezra, J. Phys. Chem. **92**(1988)3144.
- [43] F. Gustavson, Astron. J. **21**(1966)670.
- [44] G.D. Birkoff, *Dynamical Systems* American Mathematical Society, New York 1927).
- [45] AIP Document No. E-PAPS: E-JCPSA-104-XXXX : 両鞍点領域における 1-2 次の変換された座標と運動量の全表式。E-PAPS document files は無料で入手することができる : FTP server (<http://www.aip.org/epaps/epaps.html>) ないしは [ftp.aip.org://epaps/](ftp://ftp.aip.org/epaps/)。
- [46] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *Numerical Recipes* 2nd Ed. (Cambridge university, New York, 1992).
- [47] J. P. Bergsma, J. R. Reimers, K. R. Wilson, and J. T. Hynes, J. Chem. Phys. **85**(1986)5625.
- [48] J. P. Bergsma, B. J. Gertner, K. R. Wilson, and J. T. Hynes, J. Chem. Phys. **86**(1987)1356.
- [49] B. J. Gertner, K. R. Wilson, and J. T. Hynes, J. Chem. Phys. **90**(1989)3537.
- [50] D.G. Truhlar, and B.C. Garrett, Acc. Chem. Res. **13**(1980)440.
- [51] G. van der Zwan, J.T. Hynes, J. Chem. Phys. **78**(1983)4174.
- [52] P. Pechukas, E. Pollak, J. Chem. Phys. **67**(1977)5976: E. Pollak, in: The Theory of Chemical Reaction Dynamics, D. C. Clary (Ed.) NATO ASI Series C 170, Reidel, Dordrecht, (1985)p135: E. Pollak, in: Theory of Chemical Reaction Dynamics, M. Baer (Ed.) CRS Press, Boca Raton, Florida, (1986)p123.
- [53] T. Komatsuzaki and R.S. Berry, 準備中。
- [54] C. F. Jackels, Z. Gu and D. G. Truhlar, J. Chem. Phys. **102**(1995)3188.
- [55] J. Villà and D. G. Truhlar, Theor. Chem. Acc. **97**(1997)317.

- [56] A. González-Lafont, J. Villà, J. M. Lluch, J. Bertrán, R. Steckler and D. G. Truhlar, J. Phys. Chem. **102**(1998)3420.
- [57] S. K. Nayak, P. Jena, K. D. Ball, and R. S. Berry, J. Chem. Phys. **108**(1998)234.
- [58] F. Calvo, J. Chem. Phys. **108**(1998)6861.
- [59] 志田典弘、「分子クラスターにおける生成と崩壊のダイナミックス」、特集「複雑系」数理学 6月号 (1996)50.
- [60] K. Takatsuka and C. Seko, J. Chem. Phys. **110**(1999)3263. この他にも Ar₇ における相転移現象を精力的に解析している。例えば、K. Takatsuka and T. Yanao, J. Chem. Phys. **113**(2000)2552 ならびにこの文献の reference も参照のこと。和文の解説は物性研究 [73] の柳尾朋洋氏の論文を参照されたい。
- [61] S. Wiggins, *Normally Hyperbolic Invariant Manifolds in Dynamical Systems*, (Springer-Verlag, New York, 1991).
- [62] T. Komatsuzaki, M. Toda, S.A.Rice and R.S. Berry, 準備中。
ヘテロクリニック軌道のネットワークの数理構造に関しては茶碗谷毅氏が精力的に展開されており [73]、反応論の文脈でなんらかの関係があるかもしれない。
- [63] G. Paladin, M. Serva, and A. Vulpiani, Phys. Rev. Lett. **74**(1995)66.
- [64] E. Aurell, G. Boffetta, A. Crisanti, G. Paladin, and A. Vulpiani, Phys. Rev. Lett. **77**(1996)1262.
- [65] E. Aurell, G. Boffetta, A. Crisanti, G. Paladin, and A. Vulpiani, J. Phys. A: Math. Gen. **30**(1997)1.
- [66] G. Boffetta, A. Crisanti, F. Paparella, A. Provenzale, and A. Vulpiani, Physica D **116**(1998)301.
- [67] T. Shibata and K. Kaneko, Physica, **124D**(1998)177; Phys. Rev. Lett. **81**(1998)4116.
- [68] T. Shibata, T. Chawanya and K. Kaneko, Phys. Rev. Lett. **82**(1999)4424.
- [69] 和文の解説は物性研究 [73] の柴田達夫氏の論文 “Collective Lyapunov Exponent and Collective Chaos” を参照されたい。
- [70] R. J. Hinde, R. S. Berry, and D. J. Wales, J. Chem. Phys. **96**(1992)1376.
- [71] H. D-I. Abarbanel, “Analysis of Observed Chaotic Data”, Springer, (1995).
最近、日本でもこの分野の書籍が2つ出版された。
松葉育雄「非線形時系列解析」朝倉書店 (2000).

池口徹、山田泰司、小室元政著「カオス時系列解析の基礎と応用」合原一幸編、産業図書(2000). まだ統一された訳語がないことが伺える。

[72] T. Komatsuzaki, 準備中。

[73] 戸田幹人氏と著者が平成 12 年 11 月 13~14 日に企画した「複雑な多谷ポテンシャルエネルギー面上で生起する動力学諸問題-力学的決定性と統計性の中間領域を探る- 第 1 回」の研究会報告が物性研究、**76**(1)(2001)に掲載される。本解説で紹介した幾つかの研究および密接に関連した研究がこの研究会報告に含まれているので是非参照されたい。

[74] T. Komatsuzaki and I. Ohmine, Chemical Physics **180**(1994)239; C. Kobayashi, K. Iwahashi, S. Saito and I. Ohmine, J. Chem. Phys. **105**(1996)6358; C. Kobayashi, S. Saito and I. Ohmine, J. Chem. Phys. **113**(2000)9090.

[75] T. Komatsuzaki and P-Y. Gunji, 準備中。